ORSAY
Série A
N° d'ordre

1167

# THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Igor GOLICHEFF

## CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA MICROANALYSE PAR OBSERVATION DIRECTE DE REACTIONS NUCLEAIRES

### APPLICATION A LA MESURE DES GRADIENTS DE CONCENTRATION SUPERFICIELLE DES ELEMENTS LEGERS DANS LES SOLIDES

Soutenue le 3 juillet 1973, devant la Commission d'Examen

MM. LEFORT — Président

TOUSSET
TARRAGO
ENGELMANN — Examinateurs

ORSAY
Série A
N° d'ordre

1167

# THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Igor GOLICHEFF

## CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA MICROANALYSE PAR OBSERVATION DIRECTE DE REACTIONS NUCLEAIRES

### APPLICATION A LA MESURE DES GRADIENTS DE CONCENTRATION SUPERFICIELLE DES ELEMENTS LEGERS DANS LES SOLIDES

Soutenue le 3 juillet 1973, devant la Commission d'Examen

| | | |
|---|---|---|
| MM. | LEFORT | Président |
| | TOUSSET | Examinateurs |
| | TARRAGO | |
| | ENGELMANN | |

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

## REMERCIEMENTS

Que Monsieur le Professeur M. LEFORT trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour avoir bien voulu patronner la présente thèse et me faire l'honneur de présider la Commission d'Examen.

Je remercie également Monsieur le Professeur J. TOUSSET et Messieurs les Docteurs X. TARRAGO et Ch. ENGELMANN d'avoir accepté de faire partie du Jury.

Je remercie Monsieur ROTH, Chef du Département de Recherche et Analyse, et Monsieur DARRAS, Chef du Service d'Analyse et d'Etudes en Chimie Nucléaire et Isotopique, d'avoir mis à ma disposition les moyens matériels nécessaires à la réalisation de ce travail.

Je remercie également Monsieur ENGELMANN, Chef du Laboratoire d'Analyse par Réactions Nucléaires, qui m'a accueilli dans son laboratoire et orienté mes recherches.

Je ne saurais oublier tout le personnel de l'équipe : Messieurs CHAZOT, COLINIAUX et GRAEFF, qui ont étudié et mis au point le dispositif d'irradiation ainsi que Mademoiselle LOEUILLET et Monsieur CAFIOT qui ont contribué à de nombreuses expériences.

Je remercie enfin Monsieur SORRIAUX, ingénieur responsable du Van de Graaff de l'I.N.S.T.N.

Je dois la présentation du mémoire à Madame DOURVER qui a assuré le travail de dactylographie et l'exécution de tous les dessins à Monsieur COLINIAUX.

# SOMMAIRE

I - Introduction

II - Les diverses méthodes d'analyse reposant sur l'utilisation des interactions nucléaires

III - Principales caractéristiques des méthodes d'analyse par observation directe des réactions nucléaires étudiées

IV - Description du dispositif expérimental

V - Contribution à l'étude de la méthode reposant sur la détection des rayons $\gamma$ prompts issus de réactions nucléaires induites par des protons d'énergie inférieure à 2 MeV

V.1 - Généralités

V.1.1 - Considérations théoriques

V.1.2 - Possibilités d'application à l'étude des gradients en profondeur et à la détermination des concentrations superficielles

V.2 - Etude des possibilités intrinsèques offertes par ce procédé pour déterminer les éléments légers : Li, Be, B, C, N, O, F

V.2.1 - Détermination des courbes de rendement en cible épaisse

V.2.2 - Calcul des sensibilités intrinsèques

V.2.3 - Discussion

V.3 - Application au dosage du fluor

V.3.1 - Comparaison des rendements théoriques et expérimentaux des résonances situées en dessous de 1 MeV

V.3.2 - Détermination des courbes de rendement de cibles minces

V.3.3 - Application de l'étude des courbes de rendement à la détermination de l'épaisseur de cibles minces homogènes

V.3.4 - Utilisation de la résonance à 873 KeV pour déterminer les profils de concentration en profondeur

V.4 - Application au dosage du lithium

V.4.1 - Détermination des courbes de rendement en cible mince

V.4.2 - Utilisation de la résonance à 441 KeV pour déterminer les gradients de concentration en profondeur

V.5 - Application au dosage du carbone

V.5.1 - Courbes de rendement

V.5.2 - Utilisation de la résonance à 459 KeV de la réaction $^{12}C\ (p, \gamma)\ ^{13}N$

VI - Utilisation de la méthode reposant sur la détection des particules chargées émises lors de réactions nucléaires induites par des protons et des deutons d'énergie inférieure à 2 MeV

VI.1 - Généralités

VI.1.1 - Considérations théoriques

VI.1.2 - Possibilités d'application à l'analyse superficielle

VI.2 - Fonctions d'excitation des réactions : $^{19}F\ (p, \alpha_o)\ ^{16}O$, $^{7}Li\ (p, \alpha_o)\ ^{4}He$, $^{14}N\ (d, \alpha_o)\ ^{12}C$, $^{14}N\ (d, \alpha_1)\ ^{12}C$, $^{14}N\ (d, p_1)\ ^{15}N + ^{14}N\ (d, p_2)\ ^{15}N$, $^{12}C\ (d, p_o)\ ^{13}C$

VI.2.1 - Réaction $^{19}F\ (p, \alpha_o)\ ^{16}O$

VI.2.2 - Réaction $^{7}Li\ (p, \alpha_o)\ ^{4}He$

VI.2.3 - Réactions induites par des deutons sur l'azote

VI.2.4 - Réaction $^{12}C\ (d, p_o)\ ^{13}C$

VI.2.5 - Comparaison de nos résultats avec ceux d'autres auteurs

VI.3 - Application aux dosages du fluor, du lithium, de l'azote et du carbone

VI.3.1 - Application au dosage du fluor

VI.3.2 - Application au dosage du lithium

VI.3.3 - Application au dosage simultané de l'azote et du carbone

VII - Exemples d'applications traités

VII.1 - Gradients de fluor à la surface d'échantillons métalliques

VII.1.1 - Gradient à la surface du fer

VII.1.2 - Gradient à la surface du zircaloy

VII.1.3 - Gradient à la surface d'un alliage aluminium-magnésium

VII.1.4 - Gradient sous la surface d'un échantillon de tantale oxydé

VII.1.5 - Comparaison des résultats précédents avec ceux obtenus par la méthode reposant sur la détection des $\alpha$ issus de la réaction $^{19}F(p,\alpha_o)^{16}O$

VII.2 - Gradients de lithium à la surface des verres

VII.2.1 - Méthode reposant sur la détection des photons $\gamma$ prompts

VII.2.2 - Méthode reposant sur la détection des particules chargées

VII.3 - Dosages d'azote et de carbone dans des couches minces de carbonitrure de niobium déposées sur du quartz

VII.4 - Gradients de carbone dans l'acier

VIII - Comparaison des deux méthodes : détection des photons $\gamma$ prompts et détection des particules chargées promptes

IX - Comparaison à d'autres méthodes nucléaires

X - Conclusion

- Bibliographie

# I - INTRODUCTION

Le développement de techniques nouvelles dans des disciplines scientifiques variées rend nécessaire la connaissance toujours plus précise de la répartition, à la surface des solides, d'un nombre croissant d'éléments. La détermination des concentrations superficielles des éléments légers s'avère particulièrement importante en physique des solides, en microélectronique, en métallurgie, en électrochimie, en biologie et dans les sciences de la terre ; divers problèmes, énumérés ci-dessous, concernant un ou plusieurs de ces éléments sont ainsi susceptibles d'être posés aux laboratoires d'analyse :

- la mesure de l'épaisseur et l'étude de la composition d'une couche mince autoporteuse ou bien déposée sur un substrat.
- la détermination de la concentration superficielle globale d'une impureté dans une matrice donnée.
- la détermination des profils de répartition superficielle d'un élément, profils bidimensionnels en surface et gradient en profondeur, avec la meilleure résolution possible.

Les techniques conventionnelles d'analyse ne permettent pas de procéder, avec une grande sensibilité et une fine résolution en profondeur, à des analyses non destructives concernant des épaisseurs comprises entre quelques dizaines d'Angströms et plusieurs microns.

Par exemple, parmi les méthodes physiques d'analyse, les mesures de résistivité électrique ne donnent que des informations globales relatives à toute la masse de l'échantillon. Quant aux techniques de spectroscopie infra-rouge et de résonance magnétique nucléaire, elles ne peuvent être appliquées que dans certains cas particuliers ; il en est de même pour la méthode reposant sur la détection de rayons X émis lors d'irradiations par des particules chargées qui est difficilement utilisable pour les éléments légers en raison de l'interférence des éléments lourds. La sonde électronique intègre les informations sur une profondeur de l'ordre du micron et se révèle peu sensible pour les éléments légers. La sonde ionique permet l'analyse de faibles épaisseurs de l'ordre de 100 Å mais l'analyse quantitative se heurte généralement à des problèmes d'étalonnage, le rendement d'ionisation des atomes pulvérisés variant fortement avec la composition chimique de la cible. La spectroscopie de photo-électrons et d'électrons Auger permet d'atteindre des épaisseurs extrêmement faibles, de l'ordre d'une monocouche atomique ; elle s'applique donc à une gamme d'épaisseurs différente de celle définie ci-dessus et, de plus, l'influence d'éléments autres que celui étudié rend difficile l'analyse quantitative.

Certaines méthodes nucléaires, par contre, permettent de résoudre les problèmes posés ; ce sont les techniques dites d'observation directe des interactions nucléaires. Elles sont considérées dans ce mémoire.

## II - LES DIVERSES METHODES D'ANALYSE REPOSANT SUR L'UTILISATION DES INTERACTIONS NUCLEAIRES

Elles consistent toutes à bombarder l'échantillon à analyser par des projectiles de natures diverses : particules chargées, neutrons, photons $\gamma$ , qui pénètrent plus ou moins profondément dans la matière et y produisent des interactions nucléaires caractéristiques des éléments présents. Ces interactions peuvent être mises en évidence à l'aide de deux techniques différentes :

- l'observation de la radioactivité induite ; c'est le principe des méthodes différées, dites d'activation.
- la détection des radiations promptes : particules chargées, photons $\gamma$ ou neutrons émis durant le bombardement ; c'est le principe des méthodes d'observation directe.

Dans tous les cas la probabilité d'observer les interactions dépend des propriétés nucléaires des éléments réagissant et non des effets d'environnement électronique, lesquels jouent un grand rôle dans les méthodes classiques faisant intervenir les propriétés atomiques ou moléculaires.

Le parcours des projectiles dans la cible permet de définir la nature de l'analyse mise en oeuvre.

En raison de leur pénétration importante, les neutrons, les photons $\gamma$ et les particules chargées de moyenne et de grande énergie, permettent des analyses massiques avec de très grandes sensibilités par les méthodes dites d'activation. Par contre, l'utilisation de particules chargées de faible énergie, comprise entre une centaine de KeV et quelques MeV, en raison de leurs parcours dans la matière limité à quelques microns pour les solides (il est par exemple de 7,5 $\mu$m pour des protons de 1 MeV dans le fer) cadre bien avec les objectifs de l'analyse superficielle.

La méthode la plus ancienne d'analyse superficielle par irradiation aux particules chargées de faible énergie repose sur la diffusion élastique de ces dernières. Elle a été utilisée pour la première fois en 1957 par RUBIN et permet facilement de déterminer des éléments de numéro atomique moyen ou élevé sur un substrat léger, mais s'avère très peu sensible dans le cas contraire d'éléments légers à la surface d'une matrice plus lourde [1 à 5].

Les réactions de diffusion inélastique ont été utilisées plus récemment [6 à 14], elles ont lieu, à part quelques exceptions, à des énergies supérieures à 2 MeV et reposent sur l'enregistrement pendant l'irradiation des spectres de photons $\gamma$ émis par les niveaux excités ; leur utilisation est délicate en raison de la complexité des spectres, l'emploi d'un détecteur au germanium s'avère indispensable.

Le troisième et dernier groupe de méthodes nucléaires d'analyse superficielle concerne les réactions non diffusantes, les radiations issues de ces dernières étant différentes des projectiles incidents. C'est le domaine qui offre le plus de possibilités pour l'analyse des éléments légers en couches minces et auquel nous avons contribué en utilisant des protons et des deutons d'énergie limitée à 2 MeV.

En raison justement de ces faibles énergies, les réactions sur les éléments légers sont favorisées car la valeur élevée de la barrière coulombienne de répulsion diminue fortement la probabilité de telles interactions avec les noyaux plus lourds. On distingue dans ce groupe les méthodes d'activation et celles faisant intervenir l'observation directe de réactions nucléaires.

En ce qui concerne les méthodes différées, de nombreux auteurs ont utilisé l'activation aux deutons [ 15 à 24] et aux tritons [25] de faible énergie pour doser des éléments tels que le bore, le carbone, l'azote, l'oxygène, l'aluminium.

Cependant la détermination d'un gradient de concentration en profondeur n'est possible qu'en enlevant des couches successives, elle est donc destructive et les analyses sont généralement assez longues en raison de la nécessité de suivre la décroissance radioactive suffisamment longtemps pour pouvoir séparer les contributions des différents radioisotopes produits.

Les méthodes d'observation directe ne présentent pas ces inconvénients ; les mesures s'effectuent pendant l'irradiation dont la durée peut être déterminée par l'expérimentateur sans limitation due à la saturation, et avec la possibilité d'une mesure non destructive du profil de répartition en profondeur. Dans leur mise en oeuvre on détecte soit des particules chargées promptes, soit des photons $\gamma$ prompts, soit encore des neutrons prompts émis.

La technique reposant sur la détection de ces derniers est d'une utilisation délicate [ 26 , 27] . Elle nécessite des mesures de temps de vol avec un faisceau pulsé à la nanoseconde et une électronique complexe.

La détection des photons $\gamma$ est au contraire d'un emploi aisé ; il suffit d'un simple compteur à cristal de NaI (Tl), bien que l'emploi de diodes au Ge (Li) tende à se généraliser. PIERCE et al. [28 , 29 , 30] ont été les premiers à montrer l'intérêt de cette méthode pour l'analyse des éléments légers.

Les photons $\gamma$ prompts peuvent être issus d'une grande variété de processus nucléaires parmi lesquels se distinguent les réactions $(p, \gamma)$ et $(p, \alpha\, \gamma)$ qui conduisent à des photons $\gamma$ énergiques très caractéristiques et présentent généralement à des énergies inférieures à 2 MeV des résonances étroites fort intéressantes pour la détermination précise de la répartition de ces éléments sous la surface de la matrice [31 à 43].

On peut encore citer les réactions $(p, n\gamma)$ [44] , $(d, \gamma)$ , $(d, p\gamma)$ , $(d, \alpha\, \gamma)$ et $(d, n\gamma)$ [45 , 46 , 47 , 48] ; $(t, p\gamma)$ et $(t, n\gamma)$ [49] ; $(^3He, p\gamma)$ , $(\alpha, n\gamma)$ et $(\alpha, p\gamma)$ [50], qui ont lieu à quelques exceptions près à des énergies supérieures à 2 MeV ; il est apparu qu'elles se prétaient mal aux études de gradients de concentration en profondeur, par contre elles sont souvent très sensibles pour de nombreux éléments et permettent de déterminer plus facilement les concentrations superficielles globales sur des épaisseurs pouvant être assez importantes, mais les spectres des photons $\gamma$ sont plus complexes, comme dans le cas de la diffusion inélastique en raison de l'élévation de l'énergie incidente ; les possibilités d'interférences sont donc accrues.

La méthode reposant sur la détection des particules chargées est également assez simple à mettre en oeuvre. C'est AMSEL [51] qui, le premier, a montré son intérêt. Elle fut ensuite utilisée par de nombreux auteurs pour doser les éléments légers [ 52 à 92], du lithium au soufre, et même des éléments plus lourds tels le chrome et le nickel [93 , 94] . Pour ces derniers ce sont des deutons qui ont été utilisés

à des énergies relativement faibles, car en raison de la structure spéciale de ces particules, le taux de la réaction (d, p) peut être intense même à des énergies largement inférieures à la valeur de la barrière coulombienne.

Le ralentissement dans la matière des particules chargées émises consécutivement aux réactions nucléaires, en déformant certains pics, rend plus complexe l'interprétation des spectres observés ; mais ces déformations peuvent dans certaines conditions être mises à profit pour déterminer en une seule mesure un gradient de concentration en profondeur.

# III - PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES METHODES D'ANALYSE PAR OBSERVATION DIRECTE DES REACTIONS NUCLEAIRES ETUDIEES

On a utilisé comme projectiles des protons et des deutons d'énergie maximum limitée à 1 800 KeV par les possibilités de l'accélérateur utilisé. L'emploi de tritons nécessiterait un accélérateur spécialement équipé ; quant aux hélions, ils n'induisent généralement de réactions nucléaires qu'à des énergies relativement plus élevées.

On s'est intéressé à la détection des particules chargées et des photons $\gamma$ prompts émis, les réactions nucléaires étudiées étant du type

A (a , b) B

Les termes A et B représentent respectivement le noyau cible et le noyau résiduel, le terme a correspond au projectile incident : proton ou deuton ; quant au terme b , il représente la ou les radiations promptes issues de l'interaction et peut adopter, selon la réaction envisagée, l'une des trois formes suivantes :

- particule chargée seule : alpha ou proton
- particule chargée plus photon gamma
- photon gamma seul.

Dans le premier cas la réaction conduit au niveau d'énergie fondamental du noyau résiduel, dans les deux autres le noyau B est créé dans un état excité de durée de vie très courte qui se désexcite par l'émission d'un photon gamma.

Les noyaux A et B seront de natures différentes car la diffusion inélastique qui induit généralement des photons $\gamma$ d'énergie relativement faible, inférieure à 1 MeV, ne fait pas l'objet de cette étude.

Les principales propriétés de ces réactions sont les suivantes :

- Elles sont exoénergétiques et présentent généralement des valeurs positives élevées de chaleur de réaction.

C'est la raison pour laquelle des particules d'aussi faible énergie peuvent conduire à des rayonnements prompts d'énergie beaucoup plus élevée avec de grands rendements.

L'énergie des photons $\gamma$ prompts émis varie en effet entre 2 et 20 MeV environ, pour les éléments légers étudiés : lithium, béryllium, bore, carbone, azote, oxygène et fluor.

L'énergie des particules chargées issues des réactions peut atteindre environ 10 MeV, elle est supérieure à l'énergie des projectiles incidents, ce qui permet de discriminer les premières des particules incidentes diffusées élastiquement par l'échantillon analysé qui pourraient perturber les mesures en saturant notamment l'électronique.

- Elles sont spécifiques : les particules ou les photons $\gamma$ sont émis avec des énergies bien définies, caractéristiques des noyaux bombardés.

Les différents isotopes d'un élément se comportent différemment. Dans certains cas un seul isotope possède une valeur positive de chaleur de réaction, les autres ne réagissant pas quelle que soit leur concentration, d'où une simplification des spectres. Dans d'autres cas, on peut, au contraire, utiliser ces réactions pour déterminer les rapports isotopiques.

- L'énergie des radiations ainsi que leur probabilité d'émission, représentée par la section efficace totale $\sigma$ ou par la section efficace différentielle $(\frac{d\sigma}{d\Omega})_\theta$ pour une réaction non isotrope observée à l'angle $\theta$, dépendent uniquement des propriétés nucléaires, les états physiques ou chimiques des noyaux dans la matrice, c'est-à-dire leur environnement, n'ont pas d'influence.

La seule exception à cette règle est l'effet de canalisation, observé pour des angles précis d'orientation de monocristaux, et qui d'ailleurs peut être mis à profit pour déterminer la position des impuretés dans le cristal [95 à 101].

Les méthodes nucléaires sont donc différentes de celles qui font intervenir les propriétés atomiques ou moléculaires, telles la spectrographie de masse, la spectroscopie d'électrons ou de rayons X.

- La barrière coulombienne pour des particules d'aussi faible énergie incidente favorise les réactions avec les éléments de numéro atomique peu élevé jusqu'au calcium ($Z = 20$) environ, simplifiant ainsi les spectres observés et permettant l'analyse de traces d'éléments légers dans des matrices plus lourdes.

En effet, pour que les réactions aient une intensité notable, il faut en général que l'énergie incidente soit supérieure à l'énergie de la

barrière coulombienne, ou du moins ne soit pas trop inférieure à cette valeur, pour que la probabilité de franchissement de cette barrière par effet "tunnel" ne soit pas négligeable ; on sait toutefois qu'en raison de sa structure permettant un épluchage ou "stripping" la réaction (d , p) peut être intense, même largement en-dessous de cette valeur.

On nomme "réactions parasites ou de compétition" les réactions avec le substrat ou une impureté contenue dans ce substrat qui conduisent à l'émission de particules ou de rayons $\gamma$ d'énergies trop voisines pour être discernables de ceux auxquels on s'intéresse.

Ces interférences seront donc en général limitées aux éléments légers.

La matrice a en outre une influence sur le parcours des particules incidentes et sur la perte d'énergie des particules chargées issues des réactions.

- La méthode repose sur l'enregistrement des spectres de photons $\gamma$ ou de particules chargées émis.

Les techniques de détection sont différentes selon la nature des rayonnements mais les irradiations sont effectuées dans la même chambre de réactions.

Les spectres observés ont des caractéristiques différentes : les spectres de photons $\gamma$ sont soumis à l'influence d'un bruit de fond naturel qui impose une limite intrinsèque à la sensibilité de détection, tandis qu'il n'y a aucune contribution de bruit de fond naturel pour les particules chargées.

Les énergies de ces particules dépendent des réactions mises en jeu et sont fonction de l'énergie incidente et de l'angle d'émission,

tandis que les énergies des photons $\gamma$ dépendent uniquement des niveaux d'énergie mis en jeu par les réactions.

En outre, si l'élément étudié est réparti sur une profondeur non négligeable, les pics des particules chargées correspondantes seront déformés et possèderont une queue vers les basses énergies en raison de la perte d'énergie dans la matière traversée. Les photons $\gamma$ ne présentent pas ce phénomène mais leurs spectres sont compliqués par les pics d'échappement qui apparaissent avec des rendements appréciables pour les énergies élevées des rayonnements considérés.

- Les probabilités de réaction représentées par les sections efficaces, et caractéristiques des noyaux mis en jeu, dépendent de l'énergie incidente ; leurs variations en fonction de cette énergie définissent les fonctions d'excitation qui peuvent avoir des formes très variées selon le type de réaction ou même d'un noyau cible à l'autre.

Les fonctions d'excitation peuvent être continues avec des variations peu importantes, et même parfois présenter des paliers de section efficace fort intéressants pour accéder facilement aux valeurs des concentrations superficielles globales.

Elles peuvent au contraire, dans certains cas, présenter des discontinuités ou résonances, c'est-à-dire des accroissements importants de section efficace pour des valeurs précises de l'énergie incidente qui correspondent à des états quasi-stationnaires dans le noyau composé formé.

Si l'on dispose d'une résonance étroite que l'on déplace vers l'intérieur de l'échantillon en augmentant l'énergie incidente, la connaissance de l'énergie de cette résonance et de la perte d'énergie des projectiles dans la cible permettra de localiser avec précision les atomes

d'impuretés sous la surface ; on peut ainsi atteindre des résolutions en profondeur de l'ordre de 1 000 Å , voire de 100 Å dans certains cas.

On peut également déterminer un profil de concentration en profondeur en utilisant la déformation des pics de particules chargées qui peut être reliée à l'épaisseur traversée. Cependant une telle déconvolution ne peut être appliquée que si l'élément considéré est réparti sur une épaisseur suffisante, et d'autre part la résolution est généralement moins bonne.

Ces diverses techniques sont non destructives et permettent l'analyse sur une profondeur au maximum égale à la pénétration des projectiles dans la cible, c'est-à-dire quelques microns.

Si l'on désire des renseignements sur une épaisseur plus importante, on peut poursuivre l'analyse de la même manière en ayant procédé au préalable à une abrasion chimique, mécanique ou ionique de la couche mince déjà étudiée.

En ce qui concerne la détermination des profils latéraux, en surface, il suffit de faire défiler l'échantillon devant un faisceau étroitement collimaté ; on obtient ainsi assez facilement des résolutions latérales de l'ordre de 100 microns.

L'emploi d'une optique spéciale à lentilles quadrupolaires peut permettre d'atteindre la gamme du micron [ 102 , 103] .

D'autres facteurs entrant dans les conditions expérimentales ont leur importance :

- La durée des irradiations impose le coût de l'analyse et en limite la sensibilité, pour une intensité de faisceau fixée par des considérations techniques.

La charge reçue par la cible, c'est-à-dire le produit de l'intensité par le temps d'irradiation peut d'autre part être limitée par le comportement sous faisceau de l'échantillon ; au bout d'une certaine dose, le changement du point d'impact s'avère souvent indispensable.

En effet, bien qu'en raison de la faible énergie incidente les échauffements locaux soient réduits, les particules chargées, au cours de leur ralentissement dans la matière, créent des défauts qui détruisent l'éventuel ordre cristallin et provoquent, en cas d'irradiation prolongée, une destruction mécanique de certains échantillons par formation, à la fin du parcours, de poches de gaz dont la pression peut produire des éclatements locaux du substrat [ 79].

- La précision des analyses, outre les erreurs dues à la statistique de comptage et à la mesure de l'intensité du faisceau, dépend de l'étalonnage.

Si l'on désire accéder aux valeurs absolues des concentrations, on doit en effet soit se référer aux sections efficaces qui sont souvent connues avec assez peu de précision, de l'ordre de 30 à 40 °/$_o$ , soit procéder à un étalonnage préalable aux analyses ; ce dernier élimine les erreurs dues à la mesure de l'angle solide de détection, à la détermination de l'efficacité du détecteur et au positionnement en valeur absolue de l'énergie du faisceau, mais implique que l'on dispose d'un étalon et que l'on connaisse la précision sur la valeur de sa teneur ou de son épaisseur.

D'après ce qui précède, il apparaît que la présentation d'un résultat d'analyse superficielle repose sur des critères très différents de ceux d'une analyse classique.

La seule expression de la teneur en $\mu g.g^{-1}$ ou en quantité pourcentuelle n'est pas significative ; il faut connaître l'épaisseur effectivement analysée qui peut être très faible, même par rapport au parcours total des projectiles, dans le cas de l'utilisation d'une résonance étroite. On présentera le résultat sous la forme de la quantité déterminée par unité de surface, en $\mu g.cm^{-2}$ par exemple.

Si l'on tient compte du volume intéressé par les réactions, les quantités effectivement analysées sont extrêmement faibles, elles peuvent être inférieures au picogramme.

## IV - DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

On a utilisé le Van de Graaff de 2 MeV de l'I.N.S.T.N. de Saclay qui peut fournir des faisceaux stables de protons et de deutons d'énergie comprise dans un domaine s'étendant de 400 KeV à 1 800 KeV environ.

Le faisceau est dévié par un électroaimant vers une voie de sortie sur laquelle est placée la chambre d'irradiation. La déviation des ions moléculaires $H_2^+$ également accélérés par la machine est assurée par un champ magnétique supérieur d'un facteur $2^{1/2}$ au champ nécessaire pour analyser le faisceau monoatomique de protons. Ce faisceau moléculaire est plus stable que le faisceau monoatomique aux basses énergies et son utilisation permet d'atteindre une limite inférieure d'énergie de bombardement qui est de l'ordre de 150 KeV.

L'énergie des particules incidentes est mesurée par l'intermédiaire du champ magnétique de déviation du faisceau, au moyen d'un dispositif de résonance magnétique nucléaire. Pour effectuer les réglages précis d'énergie, le magnétomètre a été préalablement étalonné au moyen des résonances nucléaires très étroites à 429 KeV (de largeur à mi-hauteur : $\Gamma$ = 0,9 KeV), 992 KeV ($\Gamma$ = 0,1 KeV) et 1 748 KeV ($\Gamma$ = 0,075 KeV) présentées respectivement par les réactions : $^{15}N\,(p, \alpha\,\gamma)\,^{12}C$ , $^{27}Al\,(p, \gamma)\,^{28}Si$ et $^{13}C\,(p, \gamma)\,^{14}N$ .

La calibration, valable jusqu'aux environs de 2 MeV pour les protons, permet l'étalonnage précis en énergie des deutons jusqu'à 1 MeV.

Le faisceau est défini par un diaphragme cylindrique de 40 mm de long percé d'un trou dont le diamètre peut selon les conditions expérimentales être égal à 1, 3 ou 5 mm. Ce diaphragme est situé à 30 cm de la cible, à l'entrée d'une chambre d'étude de réactions (voir la figure 1). Il a été recouvert d'une feuille de platine lors des dosages de fluor, afin que sa contribution au blanc de la méthode reposant sur la détection des photons $\gamma$ prompts soit la plus faible possible. Dans le cas des analyses de carbone, on a utilisé un cylindre de plomb afin d'éliminer les photons $\gamma$ provenant d'un éventuel dépôt de carbone sur le diaphragme.

La résolution en énergie du faisceau présente une valeur maximum de l'ordre de 0,1 °/₀ avant la traversée du diaphragme. Selon le diamètre choisi, elle est encore améliorée et peut atteindre une valeur relative de l'ordre de 0,05 °/₀ .

Le vide est obtenu par une pompe à diffusion d'huile.

Pour réduire la contamination en carbone pendant les irradiations on a été amené à condenser les vapeurs d'huile provenant des pompes sur deux pièges à azote liquide ; le plus important de ces pièges a été installé sur le circuit secondaire, l'autre entre la pompe à palettes et la vanne "by-pass" effectuant la commutation du pompage primaire au pompage secondaire. Des valeurs de pression de l'ordre de $10^{-6}$ Torr ont ainsi pu être atteintes.

La chambre d'étude de réactions permet l'observation des rayons $\gamma$ et également des particules chargées.

Les photons $\gamma$ sont détectés dans un cristal de NaI (Tl) de 102 x 102 mm posé sur un flasque pénétrant à l'intérieur de la chambre, à 30 mm du centre de l'échantillon étudié et à 90° de la direction du faisceau incident.

Les signaux issus de l'ensemble compact cristal-photomultiplicateur sont analysés par un sélecteur 400 canaux situé dans une salle voisine.

Les particules chargées sont détectées par une diode au silicium SEAVOM à barrière de surface, de 400 $\mu$m d'épaisseur utile et de 50 $mm^2$ de surface qui arrête des protons de 6 MeV et des alpha de 24 MeV. Le détecteur est logé dans un cadre isolant sur lequel est fixé un bouclier de tantale qui protège la diode des émissions secondaires et qui est percé en son centre selon un diamètre de 7 mm, cet orifice définissant avec précision le faisceau de particules observées. Une seconde plaque de tantale est superposée à la première, et entre ces deux diaphragmes, se trouve insérée une feuille mince d'aluminium ayant pour rôle de stopper les projectiles incidents diffusés et d'éviter la détérioration du détecteur ainsi que la saturation de l'électronique. L'épaisseur de l'écran étant choisie en fonction de la nature et de l'énergie des particules incidentes.

La distance et l'orientation de la diode par rapport à la cible peuvent être réglés, respectivement par déplacement la long d'un axe horizontal et rotation du flasque servant de berceau au scintillateur et dont le détecteur est solidaire.

Ce dernier est relié par un câble d'une dizaine de centimètres à un préamplificateur de modèle C.E.A. comportant un transistor à effet de champ relié à un amplificateur MAP 11. Les signaux amplifiés sont analysés par le sélecteur 400 canaux.

Un bras porte-cibles perpendiculaire au faisceau permet d'analyser, sans détruire le vide, huit échantillons, quatre par déplacement horizontal et quatre autres par retournement. Le bras est refroidi par circulation d'air.

Un orifice aménagé au centre de ce bras permet l'arrivée du faisceau sur un quartz de visualisation placé au fond de la chambre.

La mesure de l'intensité du faisceau se fait directement sur le bras porte-cibles, lequel, isolé de la chambre par deux flasques en plexiglas , est porté à une tension positive de 90 Volts de façon à recueillir les électrons secondaires.

On a vérifié que cette polarisation correspond pratiquement à une collection complète des électrons pour une énergie des protons égale à 2 MeV.

Sur la figure 2 est présentée l'évolution de l'intensité apparente mesurée sur une cible de graphite en fonction de la tension appliquée, pour des protons de 1 MeV, et sur la figure 3 cette même évolution pour une énergie de 500 KeV avec des cibles de graphite, d'aluminium et de platine.

On avait auparavant vérifié que cette évolution ne dépendait pas de la valeur d'intensité choisie , autrement dit que les rapports intensité apparente sur intensité réelle ne variaient pas.

En ce qui concerne l'irradiation d'échantillons composés d'un matériau isolant, les réglages d'intensité du faisceau ont été effectués sur une cible conductrice. On a toutefois remarqué qu'en l'absence d'azote liquide dans les pièges, le film de carbone qui se déposait sur les cibles isolantes rendait celles-ci conductrices.

# V - CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA METHODE REPOSANT SUR LA DETECTION DES RAYONS γ PROMPTS ISSUS DE REACTIONS NUCLEAIRES INDUITES PAR DES PROTONS D'ENERGIE INFERIEURE A 2 MeV

## V.1 - Généralités

### V.1.1 - Considérations théoriques

Les réactions étudiées du type A (p, γ) B ou A' (p, α γ) B' conduisent à des états excités des noyaux résiduels B et B' lesquels se désexcitent par émission de photons γ d'énergies bien définies, caractéristiques des diverses transitions possibles entre les niveaux énergétiques de B ou B' ; les probabilités respectives des diverses transitions possibles pour une réaction donnée sont représentées par les pourcentages d'émission des différents rayonnements photoniques observés.

Les niveaux nucléaires des éléments légers étant espacés, les photons γ sont émis avec des énergies élevées, jusqu'à 20 MeV, ce qui permet de caractériser ces réactions par rapport aux réactions (p, p' γ) et (p, n γ) qui conduisent toujours à des énergies de rayons γ inférieures à celles des protons incidents.

Dans le cas de la réaction de capture radiative (p, γ) , le noyau résiduel n'est autre que le noyau composé formé lors de la capture du

proton incident par le noyau cible. L'énergie du photon $\gamma$ de désexcitation de ce noyau composé dépendra de l'énergie incidente $E_p$ du proton et de l'état fondamental ou intermédiaire auquel conduit la transition. Elle sera égale à l'équivalent en énergie de la différence de masse des noyaux impliqués, augmentée de la fraction de l'énergie du projectile qui n'est pas fournie au mouvement de translation du noyau composé, soit :

$$h\nu = (M_A + M_p - M_{Bx})\, c^2 + \frac{M_A}{M_A + M_p} \cdot E_p \qquad (1)$$

$M_A$ étant la masse du noyau cible, $M_{Bx}$ la masse du noyau composé dans l'état auquel conduit la transition, $M_p$ la masse du proton.

Dans le cas de la réaction $(p, \alpha\, \gamma)$, le noyau composé intermédiaire éjecte une particule $\alpha$, cette voie de désexcitation, lorsqu'elle est permise par les règles de sélection, étant généralement beaucoup plus probable que la voie d'émission d'un photon.

Les états excités du noyau résiduel issu de cette réaction se désexcitent par émission de photons $\gamma$ dont les énergies ne dépendent pas de celle du projectile qui n'affecte que la désintégration primaire.

La figure n° 4 présente un exemple de chacun de ces deux types de réaction : la réaction sur le lithium 7 pour les $(p, \gamma)$ et la réaction sur le fluor 19 pour les $(p, \alpha\, \gamma)$.

Pour la plupart des éléments légers les fonctions d'excitation de ces réactions présentent des résonances plus ou moins étroites. Ces résonances correspondent, pour des valeurs précises de l'énergie incidente, à un accord entre l'onde associée au projectile et le noyau cible, conduisant aux divers niveaux d'excitation du noyau composé responsables des désintégrations observées.

Une résonance est d'autant plus étroite que la durée de vie moyenne de l'état associé est longue.

Dans le cas où les résonances sont bien séparées, la formule de dispersion pour un niveau, de BREIT et WIGNER [104] est applicable, et la section efficace est donnée par la relation :

$$\sigma(E) = \frac{\pi \lambda^2 (2J+1)}{(2S+1)(2S'+1)} \cdot \frac{\Gamma_i \cdot \Gamma_p}{(E - E_R)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} \qquad (2)$$

$J$ est le moment angulaire total d'un état du noyau composé,

$\Gamma_p$, $\Gamma_i$, $\Gamma$ sont respectivement la largeur partielle de désexcitation du noyau composé par la voie d'entrée, c'est-à-dire la diffusion élastique du proton, la largeur partielle de désexcitation par émission d'un photon $\gamma$ dans le cas d'une réaction $(p, \gamma)$ ou d'une particule $\alpha$ dans le cas d'une réaction $(p, \alpha\gamma)$, et la largeur totale,

$E$ est l'énergie de bombardement et $E_R$ l'énergie du proton à la résonance,

$S$ et $S'$ sont les spins du proton et du noyau cible,

$\lambda$ est la longueur d'onde associée à la particule incidente.

La section efficace $\sigma_R$ à l'énergie résonnante $E_R$ est donc :

$$\sigma_R = \frac{\pi \lambda^2 (2J+1)}{(2S+1)(2S'+1)} \cdot \frac{\Gamma_i \cdot \Gamma_p}{\frac{\Gamma^2}{4}}$$

En portant cette valeur de $\sigma_R$ dans l'expression (2), celle-ci devient :

$$\sigma(E) = \sigma_R \cdot \frac{\frac{\Gamma^2}{4}}{(E - E_R)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} \qquad (3)$$

Les barrières de potentiel pour le proton incident et pour la particule $\alpha$ sortant du noyau composé sont généralement plus élevées que les énergies de ces particules.

Les sections efficaces et les largeurs des résonances seront donc fortement influencées par la pénétrabilité de ces barrières. A titre d'exemple la barrière coulombienne pour la réaction $^{7}Li\ (p, \gamma)$ est égale à 1,15 MeV et celle de la réaction $^{19}F\ (p, \alpha\ \gamma)$ est de 2,75 MeV.

Le mouvement du noyau cible heurté par un proton n'est pas toujours négligeable dans le cas des éléments légers.

Il en résulte un effet Doppler qui déplace l'énergie des photons $\gamma$ par rapport à leurs valeurs initiales.

On observe alors un élargissement global du pic détecté qui peut être notable dans le cas des réactions sur les éléments très légers avec émission de particules lourdes, telles les particules $\alpha$ .

Les fonctions d'excitation sont déterminées en bombardant des cibles très minces ; les meilleurs résultats sont obtenus avec des cibles gazeuses car le nombre de noyaux est connu avec une assez bonne précision par mesure de la pression.

Si l'on irradie des cibles épaisses, on obtient des courbes de rendement qui correspondent à l'intégration des fonctions d'excitation. Ainsi, lorsque la section efficace entre deux résonances est négligeable par rapport aux valeurs des sections de résonance, on observera un palier sur la courbe de rendement en cible épaisse. On peut donc définir des rendements individuels pour chacune des résonances, par différence des valeurs aux paliers, le rendement global à une énergie E étant la somme des rendements individuels des résonances observées en dessous de cette valeur d'énergie.

Cependant la réalité est plus complexe.

Dans certains cas les résonances sont trop rapprochées et se recoupent, la détermination expérimentale de leurs contributions respectives est difficile ; dans d'autre cas la section efficace peut ne pas être négligeable en dehors des résonances ; enfin, la fonction d'excitation peut exhiber des résonances très larges qui se recoupent et conduisent à une courbe de rendement en cible épaisse presque continuement croissante.

On peut calculer les rendements en cible mince et en cible épaisse d'une résonance étroite si l'on peut supposer que l'équation de BREIT et WIGNER est applicable [ 32 , 105 ] .

Soit une cible homogène d'épaisseur X telle qu'en la traversant, les protons d'énergie incidente $E_o$ subissent une perte d'énergie $\lambda$ .

Le nombre de réactions créées par proton incident dans une tranche infiniment mince dx de cette cible est donné par la relation

$$dN = \sigma(x) \cdot n \cdot dx \qquad (4)$$

où n est le nombre de noyaux pouvant subir la réaction considérée par unité de volume, x la distance de la tranche mince à la surface et $\sigma(x)$ la section efficace de la réaction au niveau de la tranche considérée.

Cette relation peut encore s'écrire sous la forme suivante :

$$dN = \sigma(E) \cdot n \cdot \frac{dE}{dE/dx} = \frac{\sigma(E)}{\epsilon} dE \qquad (5)$$

E étant l'énergie résiduelle du proton après traversée de l'épaisseur x de matière, $\frac{dE}{dx}$ le pouvoir d'arrêt de la cible, et $\epsilon$ , égal à

$\frac{1}{n} \frac{dE}{dx}$ , la section efficace de freinage par noyau de la cible.

En intégrant l'équation (5) sur l'épaisseur X de l'échantillon, c'est-à-dire depuis l'énergie $E_o$ jusqu'à $E_o - \lambda$ , on obtient le rendement $Y(E_o)$ par proton incident de la réaction, pour l'énergie $E_o$ qui, au pourcentage d'émission près, est égal au rendement d'émission des photons $\gamma$ auxquels on s'intéresse :

$$Y(E_o) = \int_{E_o - \lambda}^{E_o} \frac{\sigma(E)}{\epsilon} \, dE \qquad (6)$$

Si on suppose que $\epsilon$ et $\lambda$ ne dépendent pas de $E$ dans le domaine d'énergie couvert par la résonance, ce qui constitue une approximation valable pour une résonance étroite, la perte d'énergie $\lambda$ est une constante égale à $n \cdot X \cdot \epsilon$ et, en appliquant la formule (3), on obtient le rendement au voisinage de la résonance :

$$Y(E_o) = \frac{\sigma_R \cdot \Gamma}{2\epsilon} \left[ \text{Arctg} \frac{E_o - E_R}{\Gamma/2} - \text{Arctg} \frac{E_o - E_R - \lambda}{\Gamma/2} \right] \qquad (7)$$

C'est le rendement d'une cible mince, pour laquelle $\lambda$ est de l'ordre de grandeur de la largeur à mi-hauteur $\Gamma$ de la résonance.

La valeur maximum de ce rendement pour la cible mince à laquelle correspond la perte d'énergie $\lambda$ est atteinte quand l'énergie incidente possède la valeur $E_o = E_R + \frac{\lambda}{2}$ ; l'équation (7) devient dans ce cas :

$$Y_{max}(\lambda) = \frac{\sigma_R \cdot \Gamma}{\epsilon} \cdot \text{Arctg} \frac{\lambda}{\Gamma} \qquad (8)$$

On définit une cible épaisse comme étant une cible pour laquelle $\Gamma$ s'avère négligeable devant $\lambda$, c'est-à-dire une cible d'épaisseur infinie en regard de la largeur de la résonance ; le rendement d'une telle cible s'écrit alors :

$$Y(\infty) = \frac{\sigma_R \cdot \Gamma}{2\,\epsilon} \left[ \operatorname{Arctg} \frac{E_o - E_R}{\Gamma/2} + \frac{\pi}{2} \right] \qquad (9)$$

il possède une valeur maximum $Y_{max}(\infty)$ donnée par :

$$Y_{max}(\infty) = \frac{\pi}{2} \frac{\sigma_R \cdot \Gamma}{\epsilon} \qquad (10)$$

Cette valeur correspond au palier de la courbe de rendement en cible épaisse, à partir de l'énergie pour laquelle la totalité de la résonance est située à l'intérieur de la cible.

On déduit des relations (8) et (10) le rapport des rendements maxima d'une cible mince donnée et d'une cible épaisse :

$$\frac{Y_{max}(\lambda)}{Y_{max}(\infty)} = \frac{2}{\pi} \operatorname{Arctg} \frac{\lambda}{\Gamma} \qquad (11)$$

Quant à la surface sous la courbe de rendement d'une cible d'épaisseur équivalente à une perte d'énergie $\lambda$, elle se calcule par une simple intégration de l'équation (7) :

$$S(\lambda) = \int Y(E_o)\, d\,E_o = \frac{\pi}{2} \frac{\sigma_R \cdot \Gamma}{\epsilon} \cdot \lambda = \lambda \cdot Y_{max}(\infty) \qquad (12)$$

Ces deux dernières relations permettent de déterminer l'épaisseur $\lambda$ d'une cible inconnue par comparaison à une cible épaisse étalon.

On peut également se référer à une cible mince étalon en déterminant les rapports :

$$\frac{Y_{max}(\lambda)}{Y_{max}(\lambda_e)} = \frac{\text{Arctg } \frac{\lambda}{\Gamma}}{\text{Arctg } \frac{\lambda_e}{\Gamma}} \qquad \text{et} \qquad \frac{S(\lambda)}{S(\lambda_e)} = \frac{\lambda}{\lambda_e}$$

On a vu que la position du maximum de la courbe de rendement d'une cible mince correspond à une valeur $E_R + \frac{\lambda}{2}$ de l'énergie incidente ; la position du pic expérimental représentant cette courbe est donc déplacée par rapport à l'énergie de résonance, d'une valeur égale à la mi-épaisseur $\frac{\lambda}{2}$ de la cible, et le pic possède une largeur apparente à mi-hauteur $\Gamma' = (\Gamma^2 + \lambda^2)^{1/2}$ ; la dispersion en énergie du faisceau incident introduit un terme supplémentaire en $\Gamma_o^2$ , $\Gamma_o$ étant la largeur à mi-hauteur de la distribution correspondante.

L'étude du déplacement et de l'élargissement de la courbe de rendement au niveau de la résonance par rapport à la fonction d'excitation, peut permettre également d'évaluer l'épaisseur d'une cible, dans le cas où $\lambda$ est de l'ordre de grandeur de $\Gamma$.

En cible épaisse l'énergie de la résonance est localisée au point d'inflexion de la courbe de rendement qui a la forme de l'intégrale de la dispersion de BREIT et WIGNER légèrement modifiée par la distribution de l'énergie du faisceau incident ; cette courbe est donc symétrique par rapport à l'énergie de résonance.

La théorie développée ci-dessus n'est qu'approchée.

L'expérience s'écarte de cette théorie lorsque la fonction d'excitation présente des résonances trop rapprochées qui se recoupent, où lorsque la largeur d'une résonance est trop importante ; en effet, dans

ce dernier cas la largeur partielle d'émission d'un proton $\Gamma_p$ (voir équation (2)) varie fortement dans l'intervalle d'énergie limité par la résonance, lorsque la valeur de l'énergie des projectiles est faible comparée à la hauteur de la barrière de potentiel.

D'autre part, pour des résonances très étroites, intervient la dispersion en énergie des protons lors de leur ralentissement dans la cible [106] car, lorsque la perte d'énergie $\Delta E$ est beaucoup plus petite que l'énergie incidente, les courbes de fluctuation de perte d'énergie ne sont pas gaussiennes et présentent une asymétrie marquée en faveur des pertes plus petites que la valeur moyenne (régions de Landau et Vavilov).

### V.1.2 - Possibilités d'application à l'étude des gradients en profondeur et à la détermination des concentrations superficielles

#### V.1.2.1 - Description de la méthode de mesure des gradients en profondeur

Si l'on dispose d'une réaction qui présente une résonance étroite, bien distincte d'éventuelles autres résonances, et telle que les sections efficaces soient négligeables en dehors de ces résonances, l'analyse d'un profil de concentration d'un élément sous la surface d'une matrice épaisse par rapport à la résonance peut être effectuée d'une façon simple.

Il suffit d'irradier l'échantillon à des énergies croissant pas à pas à partir de l'énergie de la résonance pour déplacer cette dernière vers l'intérieur et intéresser de la sorte des tranches minces de plus en plus profondes de la cible.

On procède ainsi jusqu'à l'énergie où apparaît la résonance suivante.

La contribution des résonances précédentes est éliminée en soustrayant à chacune des mesures la valeur obtenue pour l'énergie d'apparition de la résonance utilisée et correspondant aux couches plus profondes.

Ceci est valable à condition que cette contribution soit la même d'une mesure à l'autre, c'est-à-dire qu'elle intéresse une zone située en dehors du gradient, sur un plateau de concentration, ou bien à condition qu'elle soit faible par rapport au terme relatif à la tranche superficielle analysée.

Cette méthode simplifiée ne s'appliquera donc, en général, qu'à des gradients ne dépassant pas une certaine profondeur correspondant à l'écart d'énergie entre la résonance employée et la résonance d'énergie immédiatement inférieure. D'autre part, la profondeur maximum directement accessible à l'analyse est limitée par l'écart d'énergie avec la résonance suivante ; on pourrait éventuellement poursuivre l'analyse au delà de l'énergie d'apparition de cette dernière mais une telle étude nécessiterait la résolution d'un système d'équations souvent mal conditionné dans le cas de gradients prononcés.

Le nombre de photons $\gamma$ détectés lors de l'irradiation d'une tranche mince d'épaisseur dx cm par un faisceau d'énergie incidente $E_o$, pendant un temps correspondant à l'accumulation d'une charge de Q $\mu$C est donné par la relation suivante :

$$dN(E_o, x) = k.Q.\xi.\Omega.n_x.\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, E_x).dx \qquad (13)$$

où

k nombre de protons incidents par $\mu$C égal à $6,25.10^{12}$

$\xi$ représente l'efficacité du détecteur

$\Omega$ l'angle solide de détection exprimé en stéradian

$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, E_x)$ la section efficace différentielle exprimée en $cm^2 . sr^{-1}$ pour l'énergie $\theta$ d'observation et l'énergie $E_x$ des particules incidentes après traversée d'une épaisseur x cm

$n_x$ la concentration en atome. $cm^{-3}$ de l'isotope étudié, à la profondeur x de l'échantillon.

Le comptage global correspondant à cette énergie incidente, pour une cible épaisse, s'écrit alors

$$N(E_o) = k . Q . \xi . \Omega . \sum_i \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, E_i) . n_{x_i} (\frac{dx}{dE})_i . \Delta E \qquad (14)$$

la somme s'étendant depuis l'énergie $E_o$ jusqu'à l'énergie seuil de la réaction.

Si les résonances sont étroites, on peut considérer que la variation du pouvoir d'arrêt dans un domaine d'énergie limité par une résonance donnée j est négligeable, soit

$$(\frac{dE}{dx})_j = P_j$$

Soit $r_j$ le terme $\sum_i (\frac{d\sigma}{d\Omega})_i \Delta E_i$ correspondant à une intégration sur l'intervalle d'énergie limité par la résonance j et soit $n_j$ la concentration moyenne dans la couche intéressée par cette dernière.

Si on néglige les sections efficaces en dehors des résonances, on obtient, pour les k résonances mises en jeu à l'énergie $E_o$, l'expression suivante du nombre d'impulsions détectées :

$$N(E_o) = k.Q \cdot \xi \cdot \Omega \cdot \sum_{j=1}^{k} \frac{r_j}{P_j} \cdot n_j \qquad (15)$$

Soient $r$ , $n$ , $P$ les valeurs correspondant à la $k^{ème}$ résonance, la plus voisine de $E_o$ , l'expression ci-dessus peut s'écrire alors

$$N(E_o) = k.Q \cdot \xi \cdot \Omega \left[\frac{r}{P} \cdot n + \sum_{j=1}^{k-1} \frac{r_j}{P_j} \cdot n_j\right] \qquad (16)$$

A condition que les valeurs $n_j$ soient égales pour les $(k - 1)$ résonances ci-dessus, une mesure effectuée à une énergie $E'_o$ , située juste en dessous de la résonance d'analyse (la $k^{ème}$), donnera le terme

$$\sum_{j=1}^{k-1} \frac{r_j}{P_j} \cdot n_j$$

Une simple différence des comptages correspondant aux énergies $E_o$ et $E'_o$ donnera une valeur proportionnelle à la concentration $n$

$$N(E_o) - N(E'_o) = k.Q \cdot \xi \cdot \Omega \cdot \frac{r}{P} \cdot n \qquad (17)$$

En procédant de la même façon avec un étalon épais, on pourra écrire :

$$\frac{[N(E_o) - N(E'_o)]_{\text{échantillon}}}{[N(E_o) - N(E'_o)]_{\text{étalon}}} = \frac{P_{\text{ét.}}}{P_{\text{éch.}}} \cdot \frac{n_{\text{éch.}}}{n_{\text{ét.}}} \qquad (18)$$

On exprimera $P$ en $MeV.cm^2.g^{-1}$, $n_{\text{ét.}}$ en $\mu g.g^{-1}$ et le résultat $n_{\text{éch.}}$ sera également en $\mu g.g^{-1}$.

Il faut noter que la valeur n de la concentration ainsi obtenue à la profondeur x par correspondance directe avec l'énergie incidente $E_o$ n'est rigoureuse que pour une résonance extrêmement étroite en raison des approximations que suppose le raisonnement.

On discutera plus loin, dans le cas de la réaction $^{19}F\ (p, \alpha\ \gamma)\ ^{16}O$ de la précision de cette comparaison directe à un étalon sur laquelle repose la méthode exposée.

Si on veut accroître la précision des résultats, il faut résoudre le système d'équations :

$$N(E_o) - N(E'_o) = k.Q.\xi.\Omega.\frac{1}{\frac{dE}{dx}} \sum_i \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, E_{x_i}).n_i.\Delta E \qquad (20)$$

$E_{x_i}$ étant égal à $E_o - (i-1)\Delta E$ .

Lorsque la pénétration est faible, la résolution en profondeur est déterminée par la largeur à mi-hauteur de la résonance $\Gamma$ . Mais au-delà de la première tranche mince analysée équivalente à une perte d'énergie égale à $\Gamma$ , il faut tenir compte du straggling, c'est-à-dire de la dispersion en énergie des protons pénétrant la cible, ces variations de perte d'énergie des particules tout au long de leur parcours étant dues aux fluctuations statistiques du nombre et de la nature des collisions.

A une perte d'énergie moyenne de l'ordre de grandeur des largeurs $\Gamma$ présentées par les résonances les plus intéressantes des réactions $(p, \gamma)$ et $(p, \alpha\ \gamma)$, c'est-à-dire de quelques KeV, correspond une distribution en énergie décrite par la théorie de VAVILOV [ 107 , 108] .

L'expression du rendement des photons détectés fera intervenir la quantité $W(E_o, E, x)\,dE$, probabilité pour qu'un proton d'énergie initiale $E_o$ parvienne à la profondeur $x$ avec une énergie comprise entre $E$ et $E + dE$. On obtiendra alors pour le comptage des photons $\gamma$ l'expression suivante :

$$dN(E_o, E, x) = k \cdot Q \cdot \xi \cdot \Omega \cdot n_x \cdot W(E_o, E, x) \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, E) \cdot dx \cdot dE \qquad (21)$$

On parviendra au comptage global en cible épaisse par une double intégration, sur $E$, puis sur $x$.

V.1.2.2 - Description de différentes méthodes de détermination d'une concentration superficielle globale

a) Utilisation d'une résonance étroite

La comparaison directe des taux de comptage de l'échantillon aux rendements d'un étalon épais fournit les teneurs moyennes exprimées en $\mu g.g^{-1}$ dans les couches minces successivement intéressées par la résonance. On peut exprimer ces valeurs en $\mu g.cm^{-2}$ pour des épaisseurs correspondant à une perte d'énergie des protons égale au pas des analyses, c'est-à-dire généralement à la largeur à mi-hauteur $\Gamma$ de la résonance utilisée.

La somme des teneurs "ponctuelles" obtenues par cette première méthode correspond à la concentration superficielle globale.

Lors de la présentation des calculs théoriques, dans le chapitre V.1.1, on avait évoqué la possibilité de mesure de l'épaisseur d'une cible mince.

L'épaisseur d'une cible mince homogène peut en effet être déterminée en comparant la valeur du rendement maximum obtenu au voisinage de la résonance, à celui d'un étalon épais. Cette épaisseur peut également être mesurée en calculant la valeur de la surface sous la courbe de rendement tracée pour la cible inconnue et en la comparant à celle d'une cible mince étalon. On verra que le résultat ainsi obtenu peut être utilisé, en première approximation, comme évaluation de la concentration superficielle globale d'un élément dans le cas d'une cible non homogène présentant un gradient de concentration de cet élément.

b) Utilisation d'une résonance large

Les méthodes précédentes de calcul de la concentration superficielle globale requièrent toutes la détermination préalable de la courbe de taux de comptage de l'échantillon au voisinage d'une résonance étroite. Cette détermination est fastidieuse lorsque l'on ne s'intéresse pas au tracé du profil.

Dans ce cas une méthode plus rapide, étudiée par MACKINTOSH [38] consiste à utiliser l'éventuelle existence d'une résonance large ; on peut alors définir une zone d'énergie assez étendue, et cependant faible devant la largeur de la résonance, dans laquelle la section efficace présente peu de variation. Si tel est le cas et si on peut supposer la section efficace pratiquement constante dans la zone d'énergie correspondant à la couche dans laquelle est distribuée l'élément analysé, le comptage global correspondant à la relation (14) s'écrira :

$$N(E_o) = k \cdot Q \cdot \xi \cdot \Omega \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, E_o) \sum_j \cdot n_{x_j} \cdot \Delta x_j \qquad (22)$$

On en déduit directement la valeur de la concentration superficielle globale qui est égale à la somme $\Sigma n_{x_j} \cdot \Delta x_j$, cette somme s'étendant sur toute l'épaisseur de la couche.

V.2 - Etude des possibilités intrinsèques offertes par cette méthode pour déterminer les éléments légers : Li, Be, B, C, N, O, F

Dans le Tableau I sont indiquées les principales caractéristiques des réactions de résonance $(p, \gamma)$ et $(p, \alpha\ \gamma)$ des éléments étudiés : les énergies de résonance, les réactions nucléaires et les sections efficaces correspondantes, les largeurs à mi-hauteur des résonances, les énergies des rayons $\gamma$ émis et leurs pourcentages d'émission.

Les valeurs citées sont extraites des tables de AJZENBERG-SELOVE, LAURITSEN [109] et BUTLER [110]. On a indiqué quelques valeurs plus récentes d'après MARION [111] et PADAWER [33].

Rappelons que sur la figure 4 on a présenté un exemple de schéma de niveaux d'énergie pour chacun des deux types de réaction.

Les exemples choisis correspondent aux réactions :

$$^{7}\mathrm{Li}\ (p, \gamma)\ ^{8}\mathrm{Be} \qquad \text{et} \qquad ^{19}\mathrm{F}\ (p, \alpha\ \gamma)\ ^{16}\mathrm{O}.$$

V.2.1 - Détermination des courbes de rendement en cible épaisse

On indique dans le Tableau II ci-dessous les éléments étudiés et les cibles étalons irradiées.

TABLEAU I

Principales caractéristiques des réactions de résonance des éléments étudiés

| Elément | Energie des résonances $E_R$ (KeV) | Réaction nucléaire | Section efficace $\sigma$ (mb) | Largeur de résonance $\Gamma$ (KeV) | Energie des $\gamma$ émis $E_\gamma$ (MeV) | Pourcentage d'émission par réaction |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Li | 441 | $^7Li(p,\gamma)^8Be$ | 6 | 12 | 17,65 | 63 |
| | | - | | | 14,75 | 37 |
| | 1 030 | " | - | 168 | 18,15 | 40 |
| | | | | | 15,25 | 60 |
| | 2 100 | " | - | 310 | 16,15 | 100 |
| Be | 330 | $^9Be(p,\gamma)^{10}B$ | - | 160 | (6,9) | ~ 0 |
| | | | | | 6,15 | 21 |
| | | | | | 5,15 | 55 |
| | | | | | 4,75 | 11 |
| | | | | | 2,15 | 3,5 |
| | | | | | (1,7) | 13 |
| | | | | | 1,43 | 4,5 |
| | | | | | 1,02 | 58 |
| | | | | | 0,72 | 84 |
| | | | | | 0,41 | 3,5 |
| | 991 | " | - | 89 | 7,5 | ~100 |
| | 1 084 | " | - | 3,8 | 6,85 | 85 |
| | | | | | 4,45 | 4,5 |
| | | | | | 3,01 | 9,5 |
| | | | | | 2,4 | 15 |
| | | | | | 2,15 | 3 |
| | | | | | 1,43 | 4 |
| | | | | | 1,02 | 3 |
| | | | | | 0,72 | 96 |
| | | | | | 0,41 | 3 |
| | 1 330 | | | ~400 | | |

| Elément | Energie des résonances $E_R$ (KeV) | Réaction nucléaire | Section efficace $\sigma$ (mb) | Largeur de résonance $\Gamma$ (KeV) | Energie des $\gamma$ émis $E_\gamma$ (MeV) | Pourcentage d'émission par réaction |
|---|---|---|---|---|---|---|
| B | 163 | $^{11}B(p,\gamma)^{12}C$ | 0,157 | 7 | 16,11 | 3,5 |
| | | | | | 11,68 | 96,5 |
| | | | | | 4,43 | " |
| | 675 | " | 0,050 | 322 | 12,15 | ~100 |
| | | | | | 4,43 | " |
| | 1 146 | $^{10}B(p,\gamma)^{11}C$ | 0,0055 | 450 | 9,7 | - |
| | 1 180 | " | 0,0075 | 570 | 9,4 | - |
| | 1 390 | $^{11}B(p,\gamma)^{12}C$ | 0,053 | 1 270 | 17,23 | 66 |
| | | | | | 12,80 | 34 |
| | | | | | 4,43 | " |
| C | 459 | $^{12}C(p,\gamma)^{13}N$ | 0,127 | 39,5 | 2,36 | 100 |
| | 550 | $^{13}C(p,\gamma)^{14}N$ | 1,44 | 32,5 | 8,06 | - |
| | 1 160 | " | 0,56 | 6 | 4,11 | - |
| | | | | | 8,62 | - |
| | | | | | 4,67 | - |
| | | | | | 2,39 | - |
| | 1 250 | " | 0,062 | 500 | 8,71 | - |
| | 1 470 | " | 0,074 | 20 | 5,83 | - |
| | | | | | 5,10 | - |
| | | | | | 3,07 | - |
| | 1 550 | " | 0,037 | 7 | 8,99 | - |
| | 1 698 | $^{12}C(p,\gamma)^{13}N$ | 0,035 | 70 | 3,51 | 95 |
| | | | | | 2,36 | 5 |
| | | | | | 1,14 | 5 |
| | 1 748 | $^{13}C(p,\gamma)^{13}N$ | 340 | 0,075 | 9,17 | - |
| | | | | | 6,45 | - |
| | | | | | 2,74 | - |

| Elément | Energie des résonances $E_R$ (KeV) | Réaction nucléaire | Section efficace $\sigma$ (mb) | Largeur de résonance $\Gamma$ (KeV) | Energie des $\gamma$ émis $E_\gamma$ (MeV) | Pourcentage d'émission par réaction |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 278 | $^{14}N(p,\gamma)^{15}O$ | - | 1,6 | 6,8 | - |
| | | | | | 6,2 | - |
| | | | | | 1,4 | - |
| | 360 | $^{15}N(p,\gamma)^{16}O$ | 0,007 | 94 | 12,43 | - |
| | | | | | 6,37 | - |
| | 360 | $^{15}N(p,\alpha\gamma)^{12}C$ | 0,03 | 94 | 4,43 | 100 |
| | 429 | " | 300 | 0,9 | 4,43 | 100 |
| | 429 | $^{15}N(p,\gamma)^{16}O$ | 0,001 | 0,9 | 6,46 | - |
| | 700 | $^{14}N(p,\gamma)^{15}O$ | - | 100 | 8,0 | - |
| | 710 | $^{15}N(p,\gamma)^{16}O$ | - | 40 | 6,72 | - |
| | 898 | $^{15}N(p,\alpha\gamma)^{12}C$ | 800 | 2,2 | 4,43 | 100 |
| | 1 040 | " | 15 | 130 | 4,43 | 100 |
| | 1 040 | $^{15}N(p,\gamma)^{16}O$ | 1 | 130 | 13,09 | - |
| | 1 059 | " | - | 4 | 8,34 | - |
| N | | | | | 5,27 | - |
| | | | | | 3,04 | - |
| | 1 210 | $^{15}N(p,\alpha\gamma)^{12}C$ | 425 | 22,5 | 4,43 | 100 |
| | 1 544 | $^{14}N(p,\gamma)^{15}O$ | - | 34 | 8,8 | - |
| | 1 640 | $^{15}N(p,\alpha\gamma)^{12}C$ | 340 | 68 | 4,43 | 100 |
| | 1 742 | $^{14}N(p,\gamma)^{15}O$ | - | 5 | 9,0 | - |
| | 1 807 | " | - | 5 | 9,0 | - |
| | 1 979 | $^{15}N(p,\alpha\gamma)^{12}C$ | 35 | 23 | 4,43 | 100 |
| | 630 | $^{18}O(p,\gamma)^{19}F$ | - | 2,6 | 8,5 | - |
| | 849 | " | - | 40 | 8,8 | - |
| | 1 167 | " | - | 0,6 | 6,3 | $\sim$100 |
| O | | | | | 2,6 | " |
| | 1 399 | " | - | < 15 | 9,3 | - |
| | 1 685 | " | - | 15 | 9,6 | - |
| | 1 769 | " | - | 4 | 9,6 | - |
| | 1 931 | " | - | 1,5 | 9,8 | - |

| Elément | Energie des résonances $E_R$ (KeV) | Réaction nucléaire | Section efficace $\sigma$ (mb) | Largeur de résonance $\Gamma$ (KeV) | Energie des $\gamma$ émis $E_\gamma$ (MeV) | Pourcentage d'émission par réaction | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $\gamma_3$ |
| | 224 | $^{19}F(p, \alpha, \gamma)^{16}O$ | 0,2 | 1 | $\gamma_1$ : 7,12<br>$\gamma_2$ : 6,92<br>$\gamma_3$ : 6,13 | - | - | - |
| | 340 (1) | " | 102 (4)<br>160 (3) | 2,4 (4)<br>3,3 (3) | " | 3 | 0,5 | 96,5 |
| | 483,6 | " | 32 | 0,9 | " | 20 | 1 | 79 |
| | 597 | " | 7 | 30 | " | <0,3 | <0,3 | ~100 |
| | 672 | " | 57 | 6 | " | 19 | 0,3 | 81 |
| | 835 | " | 19 | 6,5 | " | - | - | - |
| F | 872 (1)<br>874 (2) | " | 540 (3)<br>661 | 5 (1)<br>4,5 (2) | " | 8 | 24 | 68 |
| | 902 | " | 23 | 5,1 | " | <5 | < 5 | >90 |
| | 935 | " | 180 | 8,6 | " | 21 | 3 | 76 |
| | 1 090 | " | 13 | 0,7 | " | - | - | - |
| | 1 140 | " | 15 | 2,5 | " | - | - | - |
| | 1 189 | " | 19 | 110 | " | - | - | - |
| | 1 283 | " | 29 | 19 | " | 18 | 8 | 74 |
| | 1 348 | " | 89 | 5,6 | " | 31 | 14 | 55 |
| | 1 375 | " | 300 | 11 | " | 5 | 8 | 87 |
| | 1 691 | " | | 35 | " | - | - | - |

Remarque : Les valeurs entre parenthèses correspondent à des transitions incertaines.

(1) correspond aux valeurs d'après MARION [111]

(2) correspond aux valeurs d'après PADAWER [33]

(3) correspond aux valeurs d'après AJZENBERG [109]

(4) correspond aux valeurs d'après BUTLER [110]

TABLEAU II

Eléments étudiés et cibles irradiées

| Elément | Cible étalon |
|---|---|
| Li | $Li_2 CO_3$ compacté |
| Be | Be métal |
| B | $B_2 Ti$ |
| C | Graphite |
| N | Al N |
| O | $Zr O_2$ |
| F | NaF mélangée à du graphite (0, 9 °/₀ en poids de fluor) |

Ces étalons solides ont été choisis pour qu'il n'y ait pas d'interférences sur les spectres $\gamma$ entre l'élément intéressé et les autres éléments. On a fait varier l'énergie des protons entre 300 KeV et 1 500 KeV, par pas variables, déterminés en fonction de la position des résonances.

Dans le cas du bore et du carbone pour lesquels des résonances intéressantes sont situées en dehors de la zone définie par ces valeurs d'énergie, on a travaillé jusqu'aux environs de 200 KeV et 1 800 KeV respectivement.

L'intensité du faisceau a été réglée à des valeurs variables, comprises entre 0,1 et 2 $\mu$A , choisies pour limiter le temps mort du sélecteur et éviter la destruction des cibles pendant l'irradiation dont la durée était de l'ordre de cinq minutes pour chaque valeur d'énergie.

On a relevé les spectres des rayons $\gamma$ prompts provenant de l'irradiation des différents éléments étudiés et choisi les pics les plus caractéristiques, compte tenu de la résolution en énergie de notre dispositif de détection. Les taux de comptage de ces pics, à intensité de faisceau intégrée constante, en fonction de l'énergie des protons, ont été utilisés pour tracer les courbes de rendement d'émission photonique, représentées sur les figures 5 à 13.

A propos de ces courbes, il faut signaler que :

- pour le lithium, on a porté en ordonnée le taux de comptage correspondant aux deux pics situés entre 14 et 18 MeV ;
- pour le béryllium, on n'a considéré que le pic à 7,5 MeV dû à la résonance de 991 KeV. Nous n'avons pas tenu compte des pics à 0,72 et 1,02 MeV, leur détermination risque en effet d'être génée par les pics dus à la radioactivité induite sur des impuretés telles le carbone et l'azote par les réactions $^{12}C\ (p, \gamma)\ ^{13}N^*$ et $^{14}N\ (p, \gamma)\ ^{15}O^*$ ;
- pour le bore, le pic à 4,43 MeV présente l'avantage d'être facilement identifié, en revanche des interférences sont à craindre à partir d'autres éléments se caractérisant par des pics d'énergies voisines, tel l'azote ; c'est la raison pour laquelle nous avons également étudié le pic à 12 MeV qui lui, est très spécifique du bore ;
  On s'est également intéressé aux $\gamma$ de 16,1 et 17,2 MeV pour évaluer l'éventuelle interférence de ces pics du bore sur ceux situés entre 14 et 18 MeV du lithium ;
- pour le carbone les pics considérés sont ceux à 2,36 MeV et 9,17 MeV respectivement pour les réactions $^{12}C\ (p, \gamma)\ ^{13}N$ et $^{13}C\ (p, \gamma)\ ^{14}N$ ;
- pour l'azote, le seul pic visible est celui correspondant à 4,43 MeV ;
- pour l'oxygène, des essais préliminaires avec une installation conduisant à des sensibilités un peu plus faibles ne nous ont pas permis de

mettre en évidence un pic caractéristique en irradiant l'étalon de zircone.

La faible abondance isotopique de l'oxygène 18 (0,204 °/$_{o}$) qui seul donne lieu à une réaction de résonance avec émission de $\gamma$ prompts dans le domaine d'énergie exploré, d'une part, les faibles sections efficaces caractérisant cet isotope, d'autre part, constituent les raisons pour lesquelles il nous avait été impossible d'identifier les rayons $\gamma$ provenant des réactions $^{18}O\ (p, \gamma)\ ^{19}F$ ;

- pour le fluor, la courbe de rendement est relative au pic à 6,13 MeV, sélectionné seul afin de restreindre la bande d'énergie d'intégration et, par conséquent, les éventuelles possibilités d'interférence dans le dosage de cet élément.

On indique ci-dessous quelques précisions au sujet des intégrations.

Pour le rayon $\gamma$ de 2,36 MeV du carbone, on a intégré uniquement le pic d'absorption totale ; pour les $\gamma$ de 4,43 MeV du bore et de l'azote ainsi que pour celui à 6,13 MeV du fluor on a discriminé et intégré le pic d'absorption totale et le pic d'échappement simple situé à une énergie de 511 KeV plus faible.

En ce qui concerne les pics situés à des énergies supérieures à 7 MeV, on a procédé à une intégration globale dans la bande d'énergie précisée dans le Tableau IV.

### V.2.2 - Calcul des sensibilités intrinsèques

#### V.2.2.1 - Définition des diverses notions de sensibilité

a) Sensibilités massiques

Considérons une résonance supposée isolée, pour une réaction sur un élément donné, définie par son énergie $E_{Ri}$ , et admettons qu'il

lui corresponde, pour un pic $\gamma$ caractéristique, un taux de comptage de $R_i$ impulsions par $\mu C$, sur une cible étalon contenant $C_e$ $\mu g.g^{-1}$ de l'élément étudié d'une épaisseur telle qu'elle intéresse uniquement, mais intégralement cette résonance.

Nous définissons arbitrairement la limite de détection pour une intensité de faisceau I $\mu A$, comme étant la quantité d'élément supposée contenue, d'une façon homogène, dans l'échantillon, qui donne un taux de comptage global égal au bruit de fond du détecteur, dans la bande d'énergie correspondante. Une définition analogue a été adoptée par BEWERS et FLACK [32].

Si le bruit de fond, dans la zone d'énergie où est intégré le pic, est égal à B impulsions par seconde, le taux de comptage limite par $\mu C$ sera égal à B/I, et la limite de détection $L_i$ en $\mu g.g^{-1}$ dans la matrice sera donnée par :

$$L_i = \frac{B/I}{R_i} \cdot \frac{(dE/dx)_{matrice}}{(dE/dx)_{étalon}} \cdot C_e \qquad (23)$$

en tenant compte de la différence des pouvoirs d'arrêt en $MeV.cm^2.g^{-1}$ dans l'étalon et la matrice, pour l'énergie à laquelle est située la résonance. Dans l'expression ci-dessus, on admet que le pouvoir d'arrêt peut être considéré comme étant constant dans l'intervalle d'énergie de cette dernière. Nous définissons la sensibilité massique par résonance comme étant la valeur de cette limite de détection par $\mu A$ en supposant l'élément contenu dans une matrice d'aluminium :

$$L_{M_i}\ \mu g.g^{-1} = \frac{B\ imp.\ s^{-1}}{R_i\ imp.\ \mu C^{-1}} \cdot C_e\ \mu g.g^{-1} \cdot \frac{(\frac{dE}{dx})\, E_{R_i\ (Al)}}{(\frac{dE}{dx})\, E_{R_i\ (e)}} \qquad (24)$$

Dans le cas d'une cible épaisse où il faut tenir compte de plusieurs résonances, nous définissons une sensibilité massique globale correspondant à une énergie E des protons au moyen de la relation :

$$L_{M_E} = \frac{1}{\sum_i \frac{1}{L_{M_i}}} \qquad (25)$$

qui s'obtient facilement en considérant qu'à l'énergie E , le taux de comptage global est la somme des taux de comptage individuels de toutes les résonances conduisant aux photons $\gamma$ de même énergie.

b) Sensibilités superficielles $L_S$

De la même façon que ci-dessus, nous définissons arbitrairement la sensibilité superficielle pour une résonance individuelle par la relation suivante :

$$L_{S_i}\ \mu g.cm^{-2} = L_{M_i}\ \mu g.g^{-1} \cdot x\ g.cm^{-2} \qquad (26)$$

x étant l'épaisseur d'aluminium correspondant à la largeur à mi-hauteur $\Gamma_i$ de la résonance ; en négligeant la variation du pouvoir d'arrêt à l'intérieur de la résonance on obtient :

$$L_{S_i} = L_{M_i} \cdot \frac{\Gamma_i}{\left(\frac{dE}{dx}\right) E_{R_i}\ (Al)} \qquad (27)$$

ou en remplaçant $L_{M_i}$ par sa relation de définition :

$$L_{S_i} = \frac{B \text{ imp.s}^{-1}}{R_i \text{ imp.}\mu C^{-1}} \cdot C_e \,\mu g.g^{-1} \cdot \frac{(\frac{dE}{dx})\, E_{R_{i\,(Al)}}}{(\frac{dE}{dx})\, E_{R_{i\,(e)}}} \cdot \frac{\Gamma_i}{(\frac{dE}{dx})\, E_{R_{i\,(Al)}}}$$

soit en définitive :

$$L_{S_i}\ \mu g.cm^{-2} = \frac{B \text{ imp.s}^{-1}}{R_i \text{ imp.}\mu C^{-1}} \cdot \frac{C_e \,\mu g.g^{-1}}{(\frac{dE}{dx})\, E_{R_{i\,(e)}}} \cdot \Gamma_i \qquad (28)$$

expression qui montre que la sensibilité superficielle est indépendante de la nature de l'échantillon.

V.2.2.2 - Sensibilités intrinsèquement possibles

Dans le Tableau III nous indiquons les sensibilités de détection massiques et superficielles pour les éléments Li, Be, B, C, N, O et F supposés contenus d'une façon homogène dans un échantillon caractérisé par un pouvoir d'arrêt égal à celui de l'aluminium. Ce sont des sensibilités intrinsèques déterminées sans tenir compte d'éventuelles interférences.

Ces valeurs ont été calculées à partir des courbes de rendement en considérant successivement les principales résonances ; les taux de comptage $R_i$ sont relatifs à l'intégration globale des impulsions détectées dans la bande d'énergie considérée.

Les valeurs des énergies de ces résonances et des pics $\gamma$ considérés sont également mentionnées.

Les valeurs du bruit de fond de notre installation de mesure, pour les bandes d'énergie utilisées dans nos calculs de sensibilités, correspondant aux différents éléments considérés sont indiquées dans le Tableau IV.

TABLEAU III

Sensibilités de détection massiques et superficielles pour les éléments Li, Be, B, C, N, O, F, supposés contenus d'une façon homogène dans une matrice d'aluminium, irradiés par des protons de 400 KeV à 1 500 KeV et une intensité de faisceau de 1 $\mu$A.

| Elément | Energie de résonance $E_{R_i}$ (KeV) | Energie des $\gamma$ détectés (en MeV) | Sensibilité de détection | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | par résonance | | Massiques globales (1) |
| | | | massiques $L_{M_i}$ ($\mu g.g^{-1}$) | superficielles $L_{S_i}$ ($10^{-3}$ $\mu g.cm^{-2}$) | $L_{M_E}$ ($\mu g.g^{-1}$) |
| Li | 441 | 17,65 et 14,75 | 100 | 4,5 | 100 |
| | 1 030 | 18,15 et 15,25 | - | - | 65 (2) |
| Be | 991 | 7,5 | 150 | 70 | |
| | 1 084 | 6,85 | | | |
| | 1 330 | | | | 100 (4) |
| B | 163 | 4,43 | $10.10^3$ | 200 | $10.10^3$ |
| | | 11,7 | $10.10^3$ | 200 | $10.10^3$ |
| | | 16,1 | | | $10.10^3$ (3) |
| | 675 | 4,43 | | | |
| | | 12,15 | | | |
| | 1 390 | 4,43 | | | 250 (4) |
| | | 12,8 | | | 150 |
| | | 17,2 | | | 300 |
| C | 459 | 2,36 | $20.10^3$ | 2 000 | $20.10^3$ |
| | 1748 | 9,17 | $15.10^3$ | 8 | |

| Elément | Energie de résonance $E_{R_i}$ (KeV) | Energie des $\gamma$ détectés (MeV) | Sensibilités de détection par résonance | | Sensibilités de détection Massiques globales (1) $L_{M_E}$ ($\mu g.g^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Massiques $L_{M_i}$ ($\mu g.g^{-1}$) | Superficielles $L_{S_i}$ ($10^{-3}$ $\mu g.cm^{-2}$) | |
| N | 429 | 4,43 | $12.10^3$ | 40 | $12.10^3$ |
| | 898 | " | $1.10^3$ | 15 | $1.10^3$ |
| | 1 040 | " | | | $0,2.10^3$ |
| O (5) | 630 | 8,5 | | | |
| | 849 | 8,8 | | | |
| | 1 167 | 6,3 | | | |
| | 1 399 | 9,3 | | | |
| F | 340 | 6,13 | 30 | 0,2 | 30 |
| | 484 | " | | | 30 |
| | 497 | " | 20 | 3 | 15 |
| | 672 | " | 15 | 0,4 | 7 |
| | 835 | " | 60 | 2 | 6 |
| | 873 | " | 2 | 0.05 | 1,5 |
| | 902 | " | 20 | 0.5 | 1,4 |
| | 935 | " | 3 | 0,1 | 0,8 |
| | 1 090 | " | | | |
| | 1 140 | " | | | |
| | 1 189 | " | | | |
| | 1 283 | " | | | |
| | 1 348 | " | | | 0,5 (4) |
| | 1 375 | " | | | 0,25 |

TABLEAU III (suite)

(1) Les sensibilités massiques globales ont été calculées à des énergies situées entre les résonances, c'est-à-dire dans les zones d'énergie où les courbes de rendement photonique présentent des paliers.

(2) Pour le lithium, la résonance à 1 030 KeV n'a pu être mise en évidence. On verra, en étudiant la courbe de rendement en cible mince que cette résonance large est "noyée" dans un fond non négligeable.

(3) La valeur de la sensibilité massique globale $L_{M_E}$ indiquée pour les photons $\gamma$ de 16,1 MeV du bore correspond à une énergie incidente des protons de 500 KeV. Cette valeur de 500 KeV a été choisie pour permettre d'évaluer l'interférence du bore lors d'un dosage de lithium au moyen de la résonance à 441 KeV.

(4) Dans le cas du béryllium, les résonances à 991, 1 084 et 1 330 KeV s'enchevêtrent. On ne peut donc pas déterminer leurs contributions individuelles, de sorte que l'on indique uniquement une valeur de sensibilité globale pour une énergie incidente des protons de 1 500 KeV.
C'est également le cas des résonances à 675 et 1 390 KeV pour le bore, pour les énergies de photons $\gamma$ à 4,43 , 12,8 et 17,2 MeV, des résonances à 1 040 et 1 210 KeV pour l'azote, et des résonances à 1 090, 1 140, 1 189 KeV ainsi que du doublet de résonances à 1 348 et 1 375 KeV pour le fluor.

(5) Pour l'oxygène, aucun pic caractéristique n'a pu être mis en évidence au cours des essais préliminaires avec un étalon de zircone contenant 26 °/₀ en poids d'oxygène. En raison de la sensibilité particulièrement mauvaise pour cet élément, dans la gamme d'énergie explorée, on n'a pas tenté de calculer une limite de détection.

## TABLEAU IV

Valeurs du bruit de fond de l'installation de mesure pour les bandes d'énergie utilisée dans les calculs de sensibilité de détection des éléments Li , Be , B , C , N , F .

| Elément | Li | Be | B | | | C | | N | F |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Energie des γ (MeV) | 18,15<br>17,65<br>15,25<br>14.75 | 7,5 | 17,2<br>16,1 | 12,8<br>12,15<br>11,7 | 4,43 | 9,17 | 2,36 | 4,43 | 6,13 |
| Bande d'énergie considérée (MeV) | de 9 à 20 | de 6 à 8 | de 13 à 18 | de 9,5 à 13 | de 3,85 à 4,70 | de 7,5 à 10 | de 2,25 à 2,75 | de 3,85 à 4,70 | de 5,2 à 6,3 |
| Bruit de fond en impulsions par seconde dans la bande | 1 | 0,5 | 0,4 | 0,3 | 0,4 | 0,4 | 2 | 0,4 | 0,2 |

V.2.2.3 - Cas d'un matériau différent de l'aluminium

Si le pouvoir d'arrêt de l'échantillon étudié est très différent de celui de l'aluminium, choisi comme référence dans les calculs ci-dessus, les sensibilités correspondantes seront obtenues en multipliant les valeurs du Tableau II pour les résonances individuelles par le rapport :

$$\frac{\left(\frac{dE}{dx}\right)_Y}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{Al}}$$

où $\left(\frac{dE}{dx}\right)_Y$ et $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{Al}$ sont les pouvoirs d'arrêt en $MeV.cm^2.g^{-1}$ respectivement dans la matrice Y et dans l'aluminium pour l'énergie de la résonance considérée.

V.2.3 - Discussion

V.2.3.1 - Cas des analyses massiques

D'après les valeurs du Tableau III, pour des protons de 1 500 KeV, la méthode est surtout sensible pour doser le fluor. Elle l'est beaucoup moins pour Li, Be, B, C, N et semble peu intéressante pour déterminer l'oxygène, à moins que cet élément ne soit fortement enrichi en $^{18}O$, comme l'ont montré SKAKUN et KHAR'KOV [36].

En ce qui concerne les six autres éléments légers, nos résultats sont en bon accord avec ceux publiés par divers auteurs, principalement PIERCE et al. [30] pour le béryllium, le bore, le carbone et le fluor, VASILIEV et al. [35 , 37] pour le lithium et le bore, PIERCE et al. [28], GLUKHAVERA et al. [34] pour le carbone, BEWERS et FLACK [32], MÖLLER et STARFELT [31] ainsi que PADAWER [33] pour le fluor.

La détermination de l'azote par cette méthode ne semble pas avoir fait l'objet d'une publication. Pourtant cet élément est dosable avec une sensibilité du même ordre de grandeur que Li, Be, B, en ce qui concerne la teneur naturelle. Par contre, si l'on tient compte de l'abondance isotopique de l'azote 15 (0,37 °/₀), ce dernier présente une sensibilité égale à 0,8 $\mu g.g^{-1}$, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur de celle du fluor.

V.2.3.2 - Cas des analyses superficielles

Là encore, c'est le fluor qui se distingue par une excellente sensibilité. La méthode s'avère également intéressante pour le lithium, le carbone et l'azote.

Les isotopes carbone 13 (abondance 1,1 °/₀) et azote 15 (abondance 0,37 °/₀) présentent des sensibilités superficielles de $0,05.10^{-3}$ $\mu g.cm^{-2}$ et 0,09 $\mu g.cm^{-2}$ respectivement, donc équivalentes à celle du fluor.

Dans le Tableau V sont résumées les possibilités intrinsèques de cette méthode. On y indique notamment les énergies de résonance qui nous semblent les plus intéressantes pour doser les éléments Li, Be, B, N et F en couches minces. D'autre part, comme on le sait, on peut, compte tenu de la finesse de ces résonances, déterminer les gradients de concentration en faisant varier l'énergie des protons incidents.

Nous donnons donc également les domaines d'énergie dans lesquels ces mesures sont possibles, les profondeurs directement analysables correspondantes, ainsi que les résolutions en épaisseur de couche, dans le cas d'un substrat équivalent en pouvoir d'arrêt à l'aluminium, les valeurs relatives à d'autres milieux s'en déduisant facilement en tenant compte des pouvoirs d'arrêt respectifs.

TABLEAU V

Possibilités intrinsèques des réactions (p, $\gamma$) et (p, $\alpha\,\gamma$) pour déterminer Li, Be, B, C, N et F en couches minces et éventuellement leur gradient de concentration en profondeur d'une façon directe par variation de l'énergie des protons incidents.

| Elément | $E_R$ (KeV) des résonances les plus intéressantes | $E_\gamma$ (MeV) | $L_{S_i}$ ($10^{-3}$ $\mu g.cm^{-2}$) | Domaine d'énergie en KeV où la mesure non destructive d'un gradient de concentration est possible | | Profondeur analysable pour Al | | $\Gamma$ (KeV) de la résonance | Résolution en profondeur pour Al | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | ($\mu g.cm^{-2}$) | ($\mu m$) | | ($\mu g.cm^{-2}$) | (Å) |
| Li | 441 | 17,6 et 14,7 | 4,5 | 450 | 900 | 2 000 | 7,5 | 12 | 45 | 2 000 |
| Be | 991 | 7,5 | 70 | | | | | 89 | (500) | (20 000) |
| B | 163 | 11,7 ou 4,43 | 200 | 170 | 350 | 500 | 2 | 7 | 18 | 700 |
| C | 459 | 2,36 | 2 000 | 500 | 1 500 | 6 000 | 20 | 40 | 150 | 5 500 |
| | 1 748 | 9,17 | 8 | 1 750 | 1 800 | 400 | 1,5 | 0,075 | 6 | 200 |
| N | 429 | 4,43 | 40 | 430 | 880 | 2 000 | 7,5 | 0,9 | 3 | 100 |
| | 898 | 4,43 | 15 | 900 | 1 000 | 550 | 2 | 2,2 | 12 | 450 |
| F | 340 | 6,13 | 0,2 | 340 | 480 | 500 | 2 | 2,4 | 8 | 300 |
| | 873 | 6,13 | 0,05 | 875 | 925 | 250 | 1 | 4,5 | 23 | 900 |

A propos de ce tableau, il faut remarquer que :

1°- La résolution en profondeur est définie arbitrairement comme étant équivalente à la largeur à mi-hauteur de la résonance. On ne tient pas compte du straggling des protons, de sorte que les valeurs de résolution données sont optimalisées. Néanmoins, on peut considérer qu'elles sont assez représentatives des possibilités de la méthode.

2°- Pour le lithium la borne supérieure du domaine d'énergie analytique indiquée, 900 KeV, correspond à une variation de 20 °/₀ du rendement par rapport à la valeur relative à la seule résonance à 441 KeV.

3°- Pour le béryllium, on indique une valeur de sensibilité superficielle pour la résonance à 991 KeV ; cette valeur a été calculée pour une énergie incidente de 1 100 KeV correspondant théoriquement à l'intégration de la majeure partie de cette résonance. Mais, en raison de l'enchevêtrement de toutes les résonances présentées par cet élément, la détermination d'un gradient est impossible.

4°- Pour le carbone la valeur de la résolution en profondeur relative à la résonance à 1 748 KeV a été calculée en tenant compte de la résolution en énergie du faisceau incident qui est de l'ordre d'un KeV ; si on ne faisait pas intervenir cette dispersion, on obtiendrait une valeur de 20 Å car la résonance est très étroite.

5°- Pour l'azote la borne de 1 000 KeV a été définie de la même façon que pour le lithium.

6°- Pour le fluor on a sélectionné la résonance à 873 KeV en raison de sa sensibilité et celle à 340 KeV en raison de son étroitesse qui conduit à une excellente résolution en épaisseur mais surtout à cause de son isolement qui permet une amélioration de la précision des analyses et un accroissement de la profondeur analysable.

V.2.3.3 - Interférences

Les sensibilités de détection données dans les Tableaux IV et V ne tiennent pas compte de l'existence éventuelle d'interférences dues à la présence dans la couche analysée d'autres éléments à partir desquels on obtient des pics $\gamma$ pouvant masquer ceux qu'il s'agit de mesurer.

Ainsi, il ressort du Tableau I que :

1°- Pour le lithium, le bore pourrait interférer. Cet élément est en effet le seul à partir duquel il est possible d'obtenir des $\gamma$ de 16,1 MeV et 17,2 MeV (correspondant aux résonances à 163 KeV et 1 390 KeV respectivement) par la réaction $^{11}B\,(p,\gamma)\,^{12}C$. Mais cette interférence pourra pratiquement être négligée, en raison du faible rendement de la résonance sur le bore par rapport au lithium. Les sensibilités massiques pour une énergie incidente de 500 KeV sont en effet dans un rapport 1 sur 100.

2°- Pour le béryllium, on mesure le pic à 7,5 MeV. Or, le fluor qui est beaucoup plus sensible donne un pic à 7,1 MeV qui pourrait par conséquent recouvrir partiellement celui du béryllium et gêner sa détermination.

3°- Pour l'azote, la présence de bore conduit à une interférence particulièrement importante. Ces deux éléments se caractérisant par des sensibilités du même ordre de grandeur et des pics à la même énergie 4,43 MeV. La détermination de l'azote en présence de bore semble donc difficile. En revanche, le bore est dosable en mesurant le pic à 11,7 MeV ou à défaut celui à 17,2 MeV en l'absence de lithium.

4°- Pour le carbone et le fluor, les risques d'interférences par chevauchement de pics sont relativement peu importants ; situés respectivement à 2,36 MeV et 6,13 MeV, ceux que l'on mesure sont en effet très caractéristiques de ces deux éléments.

5°- Il ne faut pas oublier les interférences dues à la matrice elle-même qui peuvent être importantes si celle-ci est composée d'éléments légers.

Dans la référence [9] sont signalées des résonances de capture radiative de protons pour les éléments suivants : Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ni, Ge.

Nous avons irradié l'aluminium et le silicium qui présentent des rendements d'émission relativement importants. Les pics caractéristiques relevés sont situés aux environs de 12 MeV, 10,5 MeV, 7,5 MeV, 4,6 MeV, 2,8 MeV pour l'aluminium et vers 8 MeV, 7 MeV, et 5,3 MeV pour le silicium.

## V.3 - Application au dosage du fluor

### V.3.1 - Comparaison des rendements théoriques et expérimentaux des résonances situées en dessous de 1 MeV

On a calculé, dans le cas d'une matrice épaisse de carbone, les rendements de la réaction $^{19}F\ (p, \alpha\gamma)\ ^{16}O$ relatifs aux résonances bien distinctes présentées par cette réaction à des énergies inférieures à 1 MeV.

Les calculs ont été effectués en appliquant la relation (10) démontrée dans un précédent chapitre et donnant le rendement individuel maximum $Y_i$ d'une résonance i :

$$Y_i = \frac{\pi}{2} \frac{\sigma_{R_i} \cdot \Gamma_i}{\epsilon_{E_{R_i}}}$$

la section efficace de freinage a été évaluée au moyen de la formule de WHALING [19] :

$$\epsilon_{(10^{-18}\ \mathrm{KeV.cm^2})} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\mathrm{MeV.cm^2.g^{-1}}} \cdot \frac{1}{A}$$

où A est un coefficient tabulé en fonction du numéro atomique de la cible ($A \sim 50$ pour le carbone).

Tenant compte des pourcentages d'émission indiqués dans le Tableau I. on en a déduit les rendements théoriques d'émission des photons $\gamma$ de 6,13 MeV correspondant à chacune de ces résonances. On a ensuite calculé le rapport de chacun de ces rendements individuels sur le rendement global pour l'énergie incidente de 1 MeV, ce dernier étant égal à la somme des rendements individuels. Ces résultats sont comparés dans le Tableau VI aux valeurs expérimentales déduites des courbes de rendement pour une cible épaisse de graphite.

L'accord des valeurs calculées et des valeurs mesurées est satisfaisant, compte tenu, d'une part, des erreurs expérimentales sur les rapports des rendements qui sont de l'ordre de 5 à 10 °/₀ en valeur relative, et d'autre part, de l'anisotropie d'émission des radiations pour certaines résonances [8] , les résultats expérimentaux ayant été déterminés pour un angle d'observation de 90° par rapport au faisceau de protons.

TABLEAU VI

Comparaison des valeurs relatives des rendements théoriques et expérimentaux d'émission des photons $\gamma$ de 6,13 MeV issus de la réaction $^{19}F\ (p, \alpha\gamma)\ ^{16}O$ dans le cas d'une matrice de graphite.

| Energie de résonance $E_{R_i}$ (KeV) | Rendement théorique de la réaction $Y_i$ (nombre de $\gamma$ pour $10^{10}$ protons) | Pourcentage d'émission des photons de 6,13 MeV | Rendement théorique d'émission des $\gamma$ de 6,13 MeV $y_i$ (nombre de $\gamma$ pour $10^{10}$ protons) | Rapport du rendement théorique d'émission des $\gamma$ de 6,13 MeV de chacune des résonances sur la somme de ces rendements : $y_i / \Sigma y_i$ | Rapport expérimental du rendement individuel de détection des $\gamma$ de 6,13 MeV sur le rendement global à 1 MeV |
|---|---|---|---|---|---|
| 224 | 0,3 | | | | |
| 340 | 418 | 96,5 | 400 | $3,2.10^{-2}$ | $3\ .10^{-2}$ |
| 484 | 60 | 79 | 50 | $0,4.10^{-2}$ | |
| 597 | 500 | 100 | 500 | $4,1.10^{-2}$ | $4\ .10^{-2}$ |
| 672 | 875 | 81 | 710 | $5,8.10^{-2}$ | $5,5.10^{-2}$ |
| 835 | 365 | 100 | 360 | $2,8.10^{-2}$ | $2\ .10^{-2}$ |
| 873 | 9 100 | 68 | 6 200 | $50,4.10^{-2}$ | $46\ .10^{-2}$ |
| 902 | 366 | 90 | 330 | $2,7.10^{-2}$ | $4\ .10^{-2}$ |
| 935 | 4 950 | 76 | 3 750 | $30,6.10^{-2}$ | $36\ .10^{-2}$ |
| | | | $\Sigma y_i = 12\,300$ | | |

V.3.2 - Détermination des courbes de rendement de cibles minces

Ces courbes de rendement d'émission photonique correspondent à l'irradiation de cibles minces étalons de fluor et représentent les taux de comptage du pic à 6,13 MeV, et du pic d'échappement simple à 5,62 MeV correspondant, qui sont les plus caractéristiques de l'élément, en fonction de l'énergie des protons, à intensité de faisceau intégrée constante.

Les cibles utilisées sont des dépôts minces de composés du fluor sur un substrat inerte, cuivre ou tantale.

Ces dépôts ont été préparés par évaporation sous vide, et leurs épaisseurs ont été déterminées par mesure de la variation de la fréquence d'oscillation de cristaux de quartz piézoélectriques placés à côté des substrats à l'intérieur de la cloche d'évaporation ; la variation de fréquence de ces cristaux est proportionnelle à l'épaisseur du dépôt exprimée en $\mu g.cm^{-2}$.

On discutera plus loin de la précision de ces mesures d'épaisseur.

La densité de courant a été fixée à 15 $nA.mm^{-2}$ afin de ne pas endommager les cibles de quelques $\mu g.cm^{-2}$ d'épaisseurs utilisées. On a vérifié régulièrement la reproductibilité des résultats afin de s'assurer de la tenue des cibles sous faisceau.

La figure 14 représente en unités arbitraires les rendements de la réaction $^{19}F(p,\alpha\gamma)^{16}O$ entre 300 et 850 KeV, déterminés en bombardant une cible de $3 \pm 0,5$ $\mu g.cm^{-2}$ de fluorure de lithium.

La figure 15 correspond aux rendements obtenus pour cette réaction lors de l'irradiation de cibles de fluorure de lithium d'épaisseur égale à $6 \pm 0,5$ $\mu g.cm^{-2}$, avec des protons d'énergie comprise dans les intervalles 850 à 950 KeV et 1 300 à 1 450 KeV.

Les épaisseurs des cibles utilisées pour tracer ces courbes, 3 et 6 $\mu g.cm^{-2}$, sont équivalentes à des pertes d'énergie de 1,2 KeV dans chaque cas, c'est-à-dire inférieures aux largeurs à mi-hauteur de la plupart des résonances ; ces courbes, en tenant compte du pourcentage d'émission des photons de 6,13 MeV, pourraient donc représenter la fonction d'excitation de la réaction $^{19}F\ (p, \alpha\gamma)\ ^{16}O$.

Sur la figure 16 est représentées avec plus de précision la courbe de rendement relative à la résonance à 340 KeV, déterminée en irradiant une cible de fluorure de lithium de 3 $\mu g.cm^{-2}$.

V.3.3 - Application de l'étude des courbes de rendement à la détermination de l'épaisseur de cibles minces homogènes

On a vu, d'après la relation (11), que la comparaison du rendement d'une cible mince homogène au rendement d'une cible épaisse permettait de déterminer l'épaisseur de la première.

Dans le cas où la cible mince et la cible épaisse ne sont pas de même nature, cette relation devient, en développant l'expression (5) :

$$\frac{Y_{max}(\lambda)}{Y_{max}(\infty)} = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{\tau_\lambda}{\tau_\infty} \cdot \frac{\left(\frac{dE}{dx}\right)_\infty}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_\lambda} \cdot \text{Arctg}\ \frac{\lambda}{\Gamma} \qquad (29)$$

où $\tau$ représente la teneur massique de l'élément dans chacune des cibles et dE/dx le pouvoir d'arrêt exprimé en $MeV.cm^2.g^{-1}$ de chacune des matrices.

On a appliqué cette méthode à la détermination des épaisseurs de trois cibles minces de fluorure de lithium préparées par évaporation, en utilisant trois résonances étroites situées à 1 375 , 873 et 340 KeV.

Les résultats obtenus pour les épaisseurs, comparés aux valeurs mesurées par la méthode du quartz oscillant sont indiqués dans le Tableau VII.

Sans tenir compte des erreurs expérimentales au cours de l'évaporation et de celles introduites par suite du transfert à l'appareil de mesure, la précision peut être estimée en considérant la formule d'étalonnage de la méthode :

$$X\ \mu g.cm^{-2} = 0,442 . \Delta f\ (Hz)$$

L'incertitude sur la lecture de la variation de fréquence $\Delta f$ est d'environ 2 Hz, ce qui entraîne une incertitude de 1 $\mu g.cm^{-2}$ sur l'épaisseur déterminée.

En ce qui concerne la méthode nucléaire, on a utilisé comme étalon épais une pastille compactée constituée d'un mélange homogénéisé de fluorure de sodium et de graphite, contenant 0, 9 °/$_{o}$ en poids de fluor ; la principale source d'erreur provient des défauts d'homogénéité de cet étalon, de l'ordre de 10 °/$_{o}$ en valeur relative.

Pour la résonance à 340 KeV, les taux de comptage étant beaucoup plus faibles, on a pu vérifier l'étalonnage avec une cible de téflon $(CF_2)_n$ .

Signalons enfin la valeur de $5,9 \pm 0,5\ \mu g.cm^{-2}$ obtenue par une méthode nucléaire différente reposant sur l'étude de la réaction $^{19}F\ (p,\alpha_o)\ ^{16}O$ pour la cible présumée à 8 $\mu g.cm^{-2}$.

TABLEAU VII

Comparaison des mesures d'épaisseur de cibles minces de LiF effectuées par la méthode de variation de fréquence de cristaux de quartz et par la méthode nucléaire reposant sur l'utilisation de résonances étroites de la réaction $^{19}F\ (p, \alpha\ \gamma)\ ^{16}O$.

| Epaisseurs mesurées lors des évaporations au moyen de quartz ($\mu g.\ cm^{-2}$) | Epaisseurs déterminées en utilisant la résonance à 1 375 KeV ($\mu g.\ cm^{-2}$) | Epaisseur déterminée en utilisant la résonance à 873 KeV ($\mu g.\ cm^{-2}$) | Epaisseur déterminée en utilisant la résonance à 340 KeV ($\mu g.\ cm^{-2}$) |
|---|---|---|---|
| 23, 5 | 24 $\pm$ 2, 5 | | |
| 14 | 14, 5 $\pm$ 1, 5 | | |
| 8 | 6, 0 $\pm$ 0, 5 | 6, 0 $\pm$ 0, 5 | |
| 3 | | | 3, 0 $\pm$ 0, 5 |

### V.3.4 - Utilisation de la résonance à 873 KeV pour déterminer les profils de concentration en profondeur

PADAWER [20] a montré l'intérêt de la résonance à 873 KeV de la réaction $^{19}F\ (p, \alpha\ \gamma)\ ^{16}O$, étroite et de rendement élevé, pour des déterminations de gradients.

Sa largeur à mi-hauteur est égale à $5 \pm 0,5$ KeV, ce qui correspond à une épaisseur équivalente de 23 $\mu g.cm^{-2}$ d'aluminium, soit environ 1 000 Å de résolution spatiale.

Elle présente en outre l'avantage d'être bien distincte des résonances précédentes, tant en énergie qu'en rendement, or nous avons vu que cette condition facilitait l'étude des gradients.

Si l'on ne tient pas compte de la résonance à 835 KeV, de rendement négligeable, l'écart d'énergie avec la résonance inférieure, celle à 672 KeV, est de 200 KeV, quant au rapport du rendement de la résonance analytique à la somme des rendements de toutes les résonances précédentes il est de l'ordre de trois.

La résonance supérieure, mise à part celle à 902 KeV de faible rendement, est située à 935 KeV mais apparaît déjà vers 928 KeV ; la profondeur maximum directement accessible à l'analyse correspond donc à l'écart d'énergie entre 923 KeV et 873 KeV.

En faisant varier l'énergie des protons par pas de 5 KeV égaux à la largeur à mi-hauteur de la résonance, on peut effectuer onze mesures de concentrations dans ce domaine de 50 KeV, ce qui correspond à une limite en profondeur équivalente à 250 $\mu g.cm^{-2}$ d'aluminium, soit environ 1 $\mu m$.

V.3.4.1 - Courbes de rendement

Les figures 17 et 18 représentent les courbes de rendement d'émission photonique en cible mince et en cible épaisse, définies ci-dessus, relatives aux résonances situées dans le domaine d'énergie de 800 à 1 000 KeV.

Les cibles étalons sont celles décrites précédemment : un dépôt de 6 $\mu g.cm^{-2}$ de fluorure de lithium sur du cuivre, et une poudre compactée de graphite contenant 0,9 °/$_o$ en poids de fluor.

Le rendement maximum en cible mince est situé à 873 $\pm$ 1 KeV, compte tenu de la résolution du faisceau de protons, ce qui correspond bien à l'énergie de la résonance.

La largeur à mi-hauteur expérimentale est égale à 6,3 $\pm$ 0,1 KeV, la cible ayant une épaisseur équivalente à 1,35 $\pm$ 0,1 KeV en termes de perte d'énergie.

La figure 19 représente la comparaison de la courbe de rendement expérimentale précédente correspondant à la résonance à 873 KeV avec une fonction gaussienne de largeur à mi-hauteur égale à 5 KeV.

La courbe de rendement en cible épaisse à laquelle se réfère l'étalonnage des analyses par la méthode de comparaison directe à un étalon épais représente bien l'intégrale de la fonction d'excitation en cible mince ; on remarque en particulier les points d'inflexion correspondant aux maxima et minima de cette fonction.

V.3.4.2 - Limite de détection

On a irradié une cible de platine de même provenance que la feuille recouvrant le diaphragme utilisée pour réduire la contribution de ce dernier au blanc de la méthode, ainsi que des cibles d'or et de silicium. De très faibles quantités de fluor ont été décelées à la surface de ces différents échantillons :

$7.10^{-4}$ $\mu g.cm^{-2}$ sur le platine
$4.10^{-4}$ $\mu g.cm^{-2}$ sur l'or
$3.10^{-4}$ $\mu g.cm^{-2}$ sur le silicium

La mesure sur le silicium était la moins précise en raison de l'interférence du spectre de rayons $\gamma$ de cet élément. Pour évaluer la contribution à ces mesures du "blanc" de l'appareillage, c'est-à-dire de la contamination en fluor sur le trajet du faisceau avant l'échantillon, on a irradié la même cible de platine placée non plus sur le bras porte-cibles, mais au fond de la chambre à l'emplacement du quartz de visualisation. L'angle solide correspondant à cette mesure étant plusieurs dizaines de fois plus faible que dans le cas précédent, la contribution du fluor situé en surface de la cible de platine était négligeable ; le taux de comptage, uniquement dû à la contamination en fluor de l'appareillage sur le trajet du faisceau, donne la valeur du blanc.

Les pics de fluor n'apparaissant plus distinctement lors de ces expériences, on a procédé à une intégration globale du nombre d'impulsions enregistrées dans la zone correspondante du spectre. On avait au préalable étalonné ces mesures au moyen de la cible épaisse de NaF dans du graphite. Les résultats obtenus pour l'étalon et la cible de platine dans ses deux positions, ainsi que la valeur du bruit de fond de l'électronique, sans faisceau, sont exposés dans le Tableau VIII.

TABLEAU VIII

Détermination de la limite de détection : Taux de comptage de l'étalon, de la cible de platine, dans les deux positions de mesure, et de l'électronique exprimés en nombre d'impulsions enregistrées pendant 10 secondes pour une intensité de faisceau de 1 $\mu$A .

| | |
|---|---|
| Etalon de fluor | 40 pour $10^{-3}$ $\mu g.cm^{-2}$ |
| Pt sur le bras porte-cibles | 20 |
| Pt au fond de la chambre | 4 |
| Electronique | 2 |

D'après ces valeurs, on voit que la limite de détection, définie comme étant la quantité de fluor donnant un taux de comptage égal au blanc de l'installation dans les conditions expérimentales précitées et dans le cas d'une matrice ne conduisant à aucune interférence, correspond à $4 \pm 1$ impulsions enregistrées pendant 10 secondes sous un faisceau d'un microampère et est égale à $10^{-4}$ $\mu g.cm^{-2}$ de fluor. Cette valeur est double de celle de la sensibilité intrinsèque (voir Tableaux III et V) car le blanc de l'installation vaut deux fois le bruit de fond électronique.

V.3.4.3 - Résolution spatiale

La résolution en profondeur est déterminée par la largeur à mi-hauteur de la résonance, égale à 5 KeV, lorsque la pénétration est très faible.

Au-delà de la première tranche mince analysée, équivalente à une perte d'énergie de 5 KeV, il faut tenir compte du straggling, c'est-à-dire de la dispersion en énergie des protons pénétrant la cible. Les variations de perte d'énergie des particules tout au long de leur parcours sont dues aux fluctuations statistiques du nombre et de la nature des collisions.

Comme on l'a déjà signalé précédemment on doit faire intervenir dans l'expression du rendement des photons détectés la quantité $W(E_o, E, x)\,dE$, probabilité pour qu'un protons d'énergie initiale $E_o$ parvienne avec une énergie comprise entre $E$ et $E + dE$ à la profondeur $x$. On obtient alors pour le comptage des photons $\gamma$ l'expression suivante :

$$dN(E_o, E, x) = k . Q . \xi . \Omega . n_x . W(E_o, E, x) . \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, E) . dx . dE$$

On parviendra au comptage global en cible épaisse par une double intégration, sur $E$, puis sur $x$.

A une perte d'énergie moyenne de 5 KeV pour des protons de 873 KeV correspond une distribution en énergie décrite par la théorie de VAVILOV [107, 108].

Sur la figure 20 est représentée la distribution de perte d'énergie $f(E_o, \Delta, x)$ que nous avons déterminée d'après cette théorie.

Le produit $f(E_o, \Delta, x)\, d\Delta$ représente la probabilité qu'a un proton d'énergie $E_o = 873$ KeV, traversant l'épaisseur $x$ voisine de $40\ \mu g.cm^{-2}$ de fer et correspondant à une perte d'énergie moyenne égale à 5 KeV, de subir une perte d'énergie comprise entre les valeurs $\Delta$ et $\Delta + d\Delta$ exprimées en KeV.

La distribution est asymétrique et possède un maximum pour une valeur $\Delta p$ inférieure à la valeur moyenne $\overline{\Delta}$. Sa largeur à mi-hauteur est égale à 3,75 KeV. Malgré cette asymétrie, on obtient cette valeur à 5 °/₀ près en utilisant l'approximation gaussienne exprimée par la formule de BOHR [108] qui s'avère applicable ici.

La résolution des mesures sera donc exprimée en tenant compte du straggling, caractérisé par une distribution de largeur à mi-hauteur $\Gamma_s$ calculée au moyen de la formule de BOHR, de la résolution en énergie du faisceau de protons $\Gamma_p$ et de la largeur à mi-hauteur de la résonance $\Gamma_R$. On obtient l'expression suivante du carré de la résolution :

$$\Gamma^2 = \Gamma_s^2 + \Gamma_p^2 + \Gamma_R^2 .$$

Dans l'exemple choisi ci-dessus, c'est-à-dire pour une cible de fer, on a ainsi pu établir la relation suivante :

$$\Gamma_s \text{ (KeV)} = 3,9 \cdot (N)^{1/2}$$

N étant le nombre de couches minces de 40 $\mu$ g.cm$^{-2}$ d'épaisseur traversées.

V.3.4.4 - Précision des analyses

Nous avons vu lors de la description des méthodes d'analyse que le calcul des concentrations superficielles pouvait être effectué par deux méthodes approchées, l'une consistant en une comparaison directe des taux de comptage de l'échantillon aux rendements d'un étalon épais, et l'autre reposant sur la détermination de la surface sous la courbe correspondant à ces taux de comptage.

On s'est proposé de discuter des possibilités de ces deux méthodes.

Ainsi que l'a fait MACKINTOSH [38] pour la résonance à 1 375 KeV, on a étudié au moyen d'un programme de calcul, l'allure des courbes de taux de comptage en fonction de l'énergie incidente pour la résonance à 873 KeV, supposée de forme gaussienne, pour différentes distributions de fluor, uniformes ou linéaires, correspondant à une teneur globale identique.

Ces résultats sont présentés sur les figures 21 et 22.

On constate le déplacement du maximum de la courbe de taux de comptage vers les énergies supérieures lorsque la profondeur de la distribution augmente.

Dans le cas des distributions uniformes, le taux de comptage maximum n'est représentatif de la teneur ponctuelle que pour des distri-

butions réparties sur une profondeur correspondant à une perte d'énergie supérieure à la largeur à mi-hauteur de la résonance, soit 5 KeV. Par contre, les valeurs des surfaces sous les courbes sont identiques quelle que soit la profondeur de distribution, pour les répartitions uniformes, et ne présentent qu'un faible écart pour les répartitions linéaires.

La comparaison de la surface sous la courbe de taux de comptage d'un échantillon à celle située sous la courbe de rendement d'une cible étalon mince permet donc l'obtention d'une valeur approchée de la teneur superficielle globale dans le cas d'une cible présentant un gradient de concentration. On peut démontrer en explicitant les taux de comptage comme en V.1 que ce calcul conduit systématiquement à des résultats par défaut.

La détermination exacte des concentrations superficielles nécessite la résolution du système d'équations (19) dans lequel il faudrait introduire les termes de dispersion d'énergie des protons.

A partir de la fonction d'excitation (voir figure 19), on a déterminé les valeurs moyennes des sections efficaces différentielles $\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, E)$ sur des intervalles pris égaux à 5 KeV (voir figure 23) et on a établi, à partir de ces valeurs, un programme de calcul des taux de comptage (reposant sur la relation (20), donc sans tenir compte du straggling).

La comparaison aux valeurs expérimentales, des taux de comptage obtenus par ce programme, à partir des concentrations fournies par la première méthode approchée (voir paragraphe V.1.2.1) permet d'estimer la précision intrinsèque de cette méthode directe d'étude des gradients.

Sur la figure 47 est présenté un exemple d'une telle comparaison dans le cas d'un gradient de fluor dans du tantale oxydé dont l'étude sera détaillée au Chapitre VII. L'écart des taux de comptage expérimentaux et calculés est dans tous les cas inférieur à 20 °/₀ .

## V.4 - Application au dosage du lithium

### V.4.1 - Détermination des courbes de rendement en cible mince

Les courbes de rendement ont été déterminées en irradiant des cibles minces par rapport à la largeur à mi-hauteur des résonances. On a en effet utilisé une cible de fluorure de lithium de 3 $\mu g.cm^{-2}$, équivalente à 1 KeV en termes de perte d'énergie, au voisinage de la résonance à 441 KeV ($\Gamma$ = 12 KeV) ; la courbe de rendement correspondante dans un domaine d'énergie incidente s'étendant de 300 à 600 KeV est représentée sur la figure 24. Pour étudier la résonance à 1 030 KeV, beaucoup plus large ( $\Gamma$ = 168 KeV), on a employé une cible de lithium d'environ 70 $\mu g.cm^{-2}$ également préparée par évaporation sous vide ; la courbe de rendement correspondante déterminée entre 600 KeV et 1 500 KeV est représentée sur la figure 25.

La densité de courant pendant les irradiations était de l'ordre de 10 $nA.mm^{-2}$ toujours dans le but d'éviter l'altération des cibles.

L'intégration du spectre du lithium a été effectuée dans une bande d'énergie s'étendant de 9 à 20 MeV et recouvrant tous les pics $\gamma$ de cet élément ; les courbes de rendement en cible mince représentent donc, à l'efficacité de détection près, la fonction d'excitation de la réaction $^{7}Li\ (p,\gamma)\ ^{8}Be$, alors que dans le cas du fluor, pour lequel on n'avait enregistré que les seuls photons de 6,13 MeV, afin de restreindre les possibilités d'interférence, il fallait encore tenir compte des pourcentages d'émission.

Notons que pour l'étude de la résonance étroite, à basse énergie, on a soustrait du spectre du lithium la faible contribution due au fluor, déterminée par irradiation préalable d'une cible mince de fluorure de potassium ; malgré cet inconvénient on a préféré utiliser comme étalon mince une cible de fluorure de lithium plutôt que le lithium pur qui s'oxyde rapidement au contact de l'air.

### V.4.2 - Utilisation de la résonance à 441 KeV pour déterminer les gradients de concentration en profondeur

On a vu que cette résonance permettait de doser le lithium avec une sensibilité de l'ordre de $5.10^{-3}$ $\mu$ g.cm$^{-2}$ sur une profondeur d'une dizaine de microns.

Le rendement en cible épaisse de la réaction a été étudié dans le domaine d'énergie correspondant.

Les résultats sont représentés sur la figure 26 qui compare les courbes de rendements relatives à des cibles épaisses de fluorure de lithium et de carbonate de lithium à celle obtenue en intégrant la fonction d'excitation.

Ces courbes ont une allure à peu près identique mais présentent un important décalage en énergie qui pourrait provenir d'une migration du lithium dans la cible de carbonate préparée par compactage sous forte pression et dans la cible de fluorure cristallisée préalablement soumise à des irradiations dans des accélérateurs du type linéaire et cyclotron.

A titre de vérification, les rendements de la réaction $^{7}Li(p,\gamma)^{8}Be$ ont été déterminés une seconde fois avec la même cible de fluorure de lithium ; les résultats se sont avérés identiques aux premiers.

Pour l'étalonnage des mesures de gradients de concentration présentées au Chapitre VII on a utilisé la courbe correspondant à l'intégration de la fonction d'excitation.

La figure 27 représente les pics situés entre 14 et 18 MeV observés en détectant les photons issus de la réaction $^{7}Li\ (p, \gamma)\ ^{8}Be$. Ces pics sont encore visibles sur la figure 28 qui représente le spectre des photons détectés en irradiant une cible épaisse de fluorure de lithium avec des protons de 500 KeV.

Ce spectre a été enregistré en échelle logarithmique afin de pouvoir montrer la différence des rendements des réactions induites sur le fluor et le lithium.

## V.5 - Application au dosage du carbone

### V.5.1 - Courbes de rendement

Le dosage du carbone peut être effectué avec une bonne sensibilité et une excellente résolution spatiale au moyen de la résonance à 1 748 KeV de la réaction $^{13}C\ (p, \gamma)\ ^{14}N$, mais la profondeur analysable est limitée par les caractéristiques de l'accélérateur dont nous disposions, l'énergie pouvant être difficilement accrue au delà de 1 800 KeV.

Lorsque la sensibilité requise par l'analyse le permet, c'est-à-dire pour des valeurs supérieures au $\mu g.cm^{-2}$, l'utilisation de la résonance à 459 KeV de la réaction $^{12}C\ (p, \gamma)\ ^{13}N$ étend considérablement le domaine en profondeur, au détriment toutefois de la résolution (voir le Tableau V).

Les courbes de rendement en cible épaisse de ces deux résonances ont déjà été présentées (voir les figures 10 et 11).

Les courbes de rendement correspondant à une cible mince de carbone d'épaisseur égale à 14 $\mu g.cm^{-2}$, préparée par évaporation sous vide, sont représentées sur les figures 29 et 30.

Cette cible qui est mince par rapport à la largeur à mi-hauteur de la résonance à 459 KeV ( $\Gamma = 40$ KeV , $\lambda = 5,5$ KeV), est au contraire relativement épaisse pour la résonance à 1 748 KeV.

La figure 29 correspond donc approximativement à la fonction d'excitation de la réaction $^{12}C\ (p, \gamma)\ ^{13}N$, les valeurs du blanc du dispositif expérimental ayant été déduites.

Par contre, la figure 30 permet seulement de vérifier l'épaisseur de la cible en utilisant la relation :

$$\Gamma'^2 = \Gamma^2 + \Gamma_o^2 + \lambda^2$$

La largeur à mi-hauteur expérimentale $\Gamma' = 2,4 \pm 0,1$ KeV correspond à la valeur que l'on calcule par la relation ci-dessus en considérant une résolution de 1 KeV pour le faisceau incident de 1 750 KeV.

On a pu, de la même façon, évaluer l'épaisseur d'un dépôt de carbone formé lors d'irradiations d'une cible d'aluminium pendant plusieurs heures sans piège d'azote sur le dispositif de pompage ; on a trouvé une épaisseur équivalente à une perte d'énergie d'environ 5 KeV, soit environ 13 $\mu g.cm^{-2}$.

V.5.2 - Utilisation de la résonance à 459 KeV de la réaction $^{12}C\,(p,\gamma)\,^{13}N$

Au Chapitre VII sont présentés les résultats d'une détermination de gradient de concentration de carbone à la surface d'un échantillon d'acier. Les irradiations ont été effectuées avec une intensité de faisceau de 2 $\mu$ A, la charge accumulée pendant une mesure étant de l'ordre de 1 500 $\mu$C.

La limite de détection dans de telles conditions a été estimée à une valeur de concentration égale à 500 $\mu g.g^{-1}$, compte tenu de la précision statistique sur le bruit de fond.

Sur la figure 31 on présente les résultats d'une étude de la contamination en carbone de cibles de platine, de fer et d'acier en fonction du temps d'irradiation par un faisceau de protons d'énergie égale à 460 KeV ; ces mesures ont été effectuées pour des valeurs de pression variant entre $5.10^{-5}$ et $10^{-6}$ Torr dans la chambre de réactions, sans piège à azote sur le circuit de pompage primaire, celui du circuit secondaire étant seul rempli.

Les concentrations en carbone ont été évaluées en considérant que la section efficace de la réaction $^{12}C\,(p,\gamma)\,^{13}N$ à 460 KeV était constante pour les faibles épaisseurs mises en jeu et en se référant à la valeur du taux de comptage obtenue pour la cible mince étalon de carbone.

Le dépôt de carbone est beaucoup plus important sur les cibles de fer et d'acier que sur celle de platine malgré les conditions de pression défavorables pour cette dernière, en raison certainement de la solubilité du carbone dans le fer.

La contamination résulte, semble-t-il, du "cracking" des hydrocarbures provenant des vapeurs d'huile émises par les pompes ainsi que l'ont indiqué QUAGLIA et WEBER [ 75] qui ont également mis en évidence une décroissance de la teneur en oxygène lorsque la charge reçue par la cible augmente [72] .

# VI - UTILISATION DE LA METHODE REPOSANT SUR LA DETECTION DES PARTICULES CHARGEES EMISES LORS DE REACTIONS NUCLEAIRES INDUITES PAR DES PROTONS ET DES DEUTONS D'ENERGIE INFERIEURE A 2 MeV

## VI.1 - Généralités

### VI.1.1 - Considérations théoriques

Les particules chargées que l'on détecte sont des alphas et des protons. Les réactions étudiées, induites par des protons ou des deutons sont donc du type : A (p, $\alpha$) B , A (d, p) B ou A (d, $\alpha$) B. Selon que le noyau résiduel est créé dans son état d'énergie fondamental ou dans un état excité d'ordre n , l'expression générale des réactions nucléaires, présentée au Chapitre III peut être développée sous l'une ou l'autre des formes suivantes :

$$A\ (a,\ b_o)\ B \qquad \text{ou} \qquad A\ (a,\ b_n)\ B^{(n)} \ .$$

Parmi les réactions de ce type, on ne s'intéresse qu'à celles qui conduisent à l'émission de particules d'énergie suffisamment élevée pour permettre de les discriminer du flux des projectiles incidents diffusés. Cette discrimination, effectuée en disposant un écran absorbeur devant le détecteur, s'avère possible pour les réactions sur la plupart des éléments légers.

On sait en effet, qu'en raison des valeurs positives généralement élevées des bilans d'énergie, un ou plusieurs groupes de particules chargées pourront être détectés après traversée de l'écran.

La disposition expérimentale est schématisée sur la figure 32.

L'énergie $E_b$ des particules issues d'une réaction de bilan énergétique Q dépend de l'énergie de bombardement $E_a$ et de l'angle d'observation $\theta$ .

Les conditions de conservation d'énergie et de quantité de mouvement conduisent en effet à l'expression :

$$(M_b + M_B)\, E_b - 2\,(M_a\, M_b\, .\, E_a)^{1/2} \cos\theta\, .\, (E_b)^{1/2} + (M_a - M_B)\, E_a - M_B\, .\, Q = 0 \qquad (30)$$

où $M_a$ , $M_b$ et $M_B$ représentent les masses des noyaux a , b , B.

On a écrit un programme de calcul permettant de résoudre cette équation pour des énergies incidentes variant entre 0 et 2 MeV par pas de 5 KeV et pour des angles $\theta$ variant de cinq en cinq degrés entre 90° et 180°.

A une profondeur x sous la surface de la cible les projectiles a ont été ralentis jusqu'à une valeur moyenne d'énergie $E_a(x)$ ; des interactions avec les noyaux A présents en ce point sont issues des particules b d'énergie $E''_b(x)$ qui perdront une fraction de celle-ci en traversant l'épaisseur d'échantillon $\frac{x}{\cos\theta}$ et se présenteront avec une énergie $E'_b(x)$ devant l'écran d'aluminium à la sortie duquel elles seront détectées avec l'énergie $E_b(x)$. Les résultats du calcul cinématique et l'emploi de tables de perte d'énergie [112] permettront donc de relier une énergie

quelconque du spectre observé à une profondeur $x$ dans la cible, l'énergie des particules détectées étant d'autant plus faible que la réaction nucléaire s'est produite à une grande profondeur.

Autrement dit, si l'on décompose l'échantillon en tranches minces partielles d'indices $j$, correspondant à des profondeurs $x_j$, dans toute l'épaisseur égale au parcours utile des projectiles incidents, chaque tranche d'indice $j$ contribuera au spectre observé.

Le nombre $n_j$ de particules créées dans la tranche $j$ est donné par la relation :

$$n_j = N_a \int_{\Omega} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_j^{\theta} \cdot C_j \cdot d\Omega \qquad (31)$$

où

$N_a$ représente le nombre de projectiles incidents,

$\Omega$ l'angle solide de détection en stéradian,

$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_j^{\theta}$ la section efficace différentielle de réaction dans la tranche $j$ en $cm^2 . sr^{-1}$,

$C_j$ la concentration en atomes par $cm^2$ de l'élément A dans cette dernière.

Selon la nature de l'analyse et les conditions expérimentales, le parcours utile $X$ peut être égal à l'épaisseur d'échantillon relative à l'élément A, à la valeur correspondant à la perte d'énergie depuis l'énergie incidente jusqu'au seuil de la réaction, ou bien à la profondeur maximum pour laquelle les particules créées peuvent être détectées.

En fait, le spectre observé n'est pas tout à fait identique au spectre théorique simplifié qui ferait correspondre directement l'énergie

$E_b(x_j)$ à la profondeur $x_j$. Pour obtenir un modèle théorique précis du spectre réel, il faut tenir compte de la résolution en énergie du faisceau incident et du système de détection, ainsi que de la dispersion des particules lors de leur processus dans l'échantillon et de la traversée de l'écran.

Soit $f(x, E_b)$ la fonction de répartition en énergie des particules b détectées : $f_{ji}$ représente l'amplitude, dans le canal i correspondant à la valeur $E_{b_i}$, de la fonction de répartition pour la tranche d'indice j, c'est-à-dire la contribution des particules émises dans la tranche de profondeur $x_j$ à la bande d'énergie $E_{b_i}$ du spectre.

L'expression de ce terme fait intervenir la résolution des particules b due aux performances du système de détection ainsi que la dispersion de ces dernières dans l'épaisseur d'échantillon $\frac{x_j}{\cos\theta}$ parcourue et dans l'écran qui sont traduites par la fonction :

$$W(x_j, E''_{b_k}, E_{b_i})\, d E_{b_i}$$

représentant la probabilité pour qu'une particule b, émise à la profondeur $x_j$ avec une énergie $E''_{b_k}$ produise un signal d'amplitude comprise entre les valeurs $E_{b_i}$ et $E_{b_i} + d E_{b_i}$ ; l'expression de la fonction f tient également compte de la résolution des projectiles a traduite par le produit :

$$U(E_{a_o}, E_a) \cdot V(E_a, E_{a_k}, x_j)\, d E_a \cdot dE_{a_k}$$

le facteur $U(E_{a_o}, E_a)\, dE_a$ représente la probabilité pour qu'une particule du faisceau incident d'énergie moyenne $E_{a_o}$ bombarde la cible avec une valeur comprise entre $E_a$ et $E_a + dE_a$ et le terme

$$V\,(E_a,\ E_{a_k},\ x_j)\,dE_{a_k}$$

correspond à la probabilité pour que ce projectile parvienne à la profondeur $x_j$ dans l'échantillon avec une énergie comprise entre $E_{a_k}$ et $E_{a_k} + dE_{a_k}$ .

On obtient finalement l'expression suivante :

$$f_{ji} = f\,(x_j, E_{b_i})\,dE_{b_i} = U\,(E_{a_o}, E_a)\,.\,V\,(E_a, E_{a_k}, x_j)$$

$$.\ W\,(x_j, E''_{b_k},\ E_{b_i})\,dE_a\ dE_{a_k}\ dE_{b_i}$$

L'amplitude du spectre dans la bande i , c'est-à-dire le nombre de particules b comptées dans cette bande sera donné par :

$$N_{b_i} = N_a\,.\int_\Omega d\Omega \sum_j \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_j . f_{ji} . C_j \qquad (32)$$

et le nombre total de particules détectées sera égal à la somme de ces amplitudes :

$$N_b = \sum_i N_{b_i}$$

qui se développe sous la forme suivante :

$$N_b = N_a \int_{E_{b_i}} \int_\Omega d\Omega\,.\,dE_{b_i} \int_{x_j} \int_{E_{a_k}} \int_{E_a} U\,(\ )\,.\,V\,(\ )\,.$$

$$W\,(\ )\,.\,\frac{d\sigma}{d\Omega}\,(E_{a_k})\,.\,C\,(x_j)\,dE_a\,.\,dE_{a_k}\,.dx_j$$

(33)

On admet que toutes ces distributions de probabilité suivent des lois gaussiennes. On sait en effet qu'une telle loi constitue une approximation correcte pour les fonctions de "straggling" dans le domaine d'épaisseur intéressé par ces méthodes nucléaires.

Dans ce cas, le facteur de répartition spectrale $f_{ji}$ s'exprime de la façon suivante :

$$f_{ji} = \frac{1}{\sigma_j (2\pi)^{1/2}} \cdot \exp\left[ - \frac{(i - j)^2}{2 \sigma_j^2} \right] \qquad (34)$$

Il doit tenir compte de toutes les fluctuations en énergie lors de l'analyse, c'est-à-dire :

- de la fluctuation en énergie (straggling) des projectiles incidents dans la cible et des particules émises dans la cible et l'écran.
  La variance $\sigma_{s_j}^2$ relative au straggling est la résultante de ces différents phénomènes dont les termes respectifs de variance s'expriment selon la formule de Bohr [108] ;

- de la résolution en énergie du faisceau incident qui est négligeable devant les autres termes et de l'ensemble de l'électronique ainsi que de la résolution angulaire du détecteur.
  La variance $\sigma_d^2$ relative au dispositif de détection est la résultante de ces deux derniers termes.

La variance globale $\sigma_j^2$ est donc égale à la somme :

$$\sigma_{s_j}^2 + \sigma_d^2$$

Elle peut être calculée pour des conditions expérimentales données et le résultat de ce calcul peut être comparé au résultat expérimental obtenu

à partir des spectres observés en irradiant une cible mince de l'élément étudié devant laquelle on place des épaisseurs croissantes du matériau constituant la matrice pour simuler le straggling.

### VI.1.1.1 - Choix théorique de l'angle d'observation

Les échantillons à analyser étant généralement d'épaisseur supérieure au parcours des projectiles, l'observation se fait en arrière, c'est-à-dire que l'angle formé par les faisceaux incident et détecté peut être compris entre 90° et 180°.

Plus cet angle sera voisin de 180° meilleure sera la sensibilité du dosage car :

- l'énergie des particules incidentes rétrodiffusées sera plus faible,
- la résolution en énergie des particules détectées sera accrue ; elles auront en effet une distance $\frac{x}{\cos \theta}$ moindre à franchir pour s'échapper de la cible,
- les erreurs dues à une surface insuffisamment polie seront réduites.

On peut encore remarquer que si l'on disposait la cible selon un angle $\phi$ différent de 90° par rapport au faisceau incident, la résolution spatiale serait améliorée car à une profondeur $x$ de pénétration correspondrait une épaisseur d'échantillon $x \cdot \sin \phi$ plus faible.

## VI.1.2 - Possibilités d'application à l'analyse superficielle

### VI.1.2.1 - Détermination des concentrations superficielles

Compte tenu des faibles épaisseurs généralement analysées, on peut faire les suppositions suivantes :

- la perte d'énergie par élément de couche est constante. On a donc :

$$E_{a_j} = E_{a_o} - P \cdot x_j$$

P étant le pouvoir d'arrêt,

- le faisceau incident est monoénergétique,

- les effets du straggling peuvent être négligés.

Dans ces conditions le rendement de la réaction s'écrit :

$$N_b = N_a \cdot \Omega \cdot \int_0^X \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{E_{a_o} - P \cdot x} \cdot C(x)\, dx \qquad (35)$$

C(x) étant exprimé en atomes. $cm^{-2}$.

La résolution de cette équation est simple lorsque la section efficace différentielle $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ est constante dans le domaine d'énergie considéré, c'est-à-dire dans deux cas :

- si l'épaisseur analysée est très faible,
- ou bien si ce domaine d'énergie correspond pratiquement à un palier de la fonction d'excitation.

La concentration superficielle globale est alors donnée par :

$$C = \frac{N_b}{N_a \cdot \Omega \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{E_{a_o}}} \qquad (36)$$

Si l'épaisseur est plus importante, on obtient facilement la teneur moyenne :

$$\overline{C} = \frac{N_b}{N_a \cdot \Omega \int_0^X \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{E_{a_o} - P \cdot x} \cdot dx} \qquad (37)$$

à condition de connaître X avec suffisamment de précision.

VI.1.2.2 - Détermination des profils de concentration sous la surface

La détermination d'un gradient de concentration en profondeur est moins aisée par cette technique que par celle reposant sur l'observation des photons $\gamma$ prompts issus des réactions $(p,\gamma)$ ou $(p,\alpha\gamma)$, en raison d'une part, des problèmes dus au ralentissement des particules chargées et d'autre part, de la forme différente des fonctions d'excitation ; en effet, les réactions étudiées dans ce chapitre ne présentent en général pas des résonances aussi étroites que les précédentes, et les sections efficaces, à part quelques exceptions, ne peuvent pas être négligées en dehors des résonances.

Trois méthodes peuvent être utilisées pour déterminer un profil de concentration ; deux non destructives et une destructive.

La première méthode non destructive repose sur le tracé de la courbe d'excitation au voisinage d'une résonance [78].

Elle consiste à décomposer l'échantillon en n couches minces de concentration $x_j$ et à effectuer n mesures à des énergies d'irradiation $E_{a_{o_1}}$ différentes. On obtient un système linéaire d'équation du type (33) correspondant aux valeurs $N_{b_1}$ du taux de comptage des particules chargées détectées pour chaque énergie $E_{a_{o_1}}$. La résolution de ce système permet de connaître les valeurs des concentrations $C_j$, mais pour éviter que le système ne soit mal conditionné il convient de faire ces mesures au voisinage d'une résonance étroite.

Dans ce cas les valeurs de l'énergie incidente sont voisines d'une irradiation à l'autre et les approximations définies au paragraphe

VI.1.2.1 peuvent être effectuées, les effets du straggling étant sensiblement les mêmes d'une mesure à l'autre. Le système devient :

$$N_{b_1} = N_a \cdot \Omega \sum_{j=1}^{n} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{E_{a_{o_1}} - P \cdot x_j} \cdot C_j \qquad (38)$$

Il est comparable au système représenté par l'équation (20) mais la technique approchée de résolution utilisée au cours des analyses par observation des photons $\gamma$ prompts (voir équation (17)) ne pourra en général pas être appliquée. Outre l'existence d'une résonance étroite, cette méthode nécessite donc une interprétation des résultats par programme de calcul.

La seconde méthode non destructive développée par AMSEL et al. [56 , 60] ainsi que par LIGEON et al. [ 79] repose sur l'étude de la déformation du spectre des particules chargées consécutive à leur ralentissement dans l'échantillon dont il a été question au paragraphe VI.1.1. Cette déformation du spectre par rapport à celui d'une cible mince ne pourra être utilisée pour la détermination d'un gradient de concentrations d'une impureté que si cette dernière est répartie sur une profondeur suffisamment importante, de l'ordre du micron.

Elle présente l'intérêt de permettre la détermination du gradient en une seule mesure de courte durée mais l'interprétation des résultats nécessite une hypothèse à priori quant à la forme du profil. La résolution du système représenté par l'équation (32), c'est-à-dire la déconvolution du spectre expérimental, est pratiquement impossible.

Il faut procéder par convolution en comparant le spectre expérimental à des spectres calculés à partir de différentes formes théoriques du profil de concentrations ; cette méthode qui nécessite un programme complexe de calcul faisant intervenir les diverses fluctuations d'énergie

est applicable principalement à des profils obéissant à une loi bien définie, par exemple la loi de Fick pour les profils de diffusion [79].

Quant à la méthode d'analyse destructive, elle fait appel à une succession de déterminations de concentrations superficielles globales et d'abrasions [83 , 84].

L'utilisation d'un abraseur ionique associé au dispositif d'irradiation peut, par une série d'abrasion-comptage, permettre de tracer des profils de concentrations avec une résolution de quelques centaines d'angströms. La contamination par ce procédé est négligeable ou connue contrairement aux techniques d'abrasion mécanique, chimique ou électrolytique.

### VI.1.2.3 - Choix des conditions expérimentales

Pour des raisons géométriques d'encombrement on a choisi un angle d'observation de 150°. L'angle solide de détection était de $1,3.10^{-2}$ stéradian, la distance cible-détecteur ayant été fixée à 60 mm environ. La mesure de l'angle solide a été effectuée au moyen de sources radioactives étalons, sa précision est de 4 °/$_{o}$, cette dernière valeur correspondant à deux fois l'écart-type sur le résultat obtenu.

Un autre problème important est celui du choix de l'écran qui doit absorber toutes les particules incidentes rétrodiffusées afin d'éviter les empilements des impulsions qui correspondraient à leur détection avec les impulsions dues aux particules chargées observées.

On a utilisé des écrans d'aluminium. Etant donné que leurs épaisseurs n'ont pu être mesurées avec suffisamment de précision et que l'existence d'inhomogénéités était probable, il a fallu ajuster l'énergie

d'irradiation en fonction de l'écran disponible pour chaque type d'analyse afin d'irradier l'échantillon à l'énergie précise souhaitée.

Les empilements croissent en effet très rapidement si les particules rétrodiffusées ne sont pas toutes absorbées comme le montre la figure 33 qui représente la variation de la largeur à mi-hauteur expérimentale du pic $\alpha$ observé correspondant à la réaction $^{7}Li\ (p, \alpha_o)\ ^{4}He$ sur une cible de fluorure de lithium mince, déposée sur un support de cuivre, en fonction de l'énergie des protons incidents. L'épaisseur de l'écran utilisé dans ce cas a été mesurée au moyen de sources radioactives, on a trouvé $5,2 \pm 0,2\ \mu m$, épaisseur suffisante pour arrêter des protons de $470 \pm 15$ KeV [112]. Or l'énergie incidente limite est égale à 500 KeV et l'énergie de ces protons de 500 KeV diffusés à 150° par le cuivre est de 475 KeV.

L'expérience confirme donc la valeur théorique.

VI.2 - Fonctions d'excitation des réactions $^{19}F\ (p, \alpha_o)\ ^{16}O$, $^{7}Li\ (p, \alpha_o)\ ^{4}He$, $^{14}N\ (d, \alpha_o)\ ^{12}C$, $^{14}N\ (d, \alpha_1)\ ^{12}C$, $^{14}N\ (d, p_1)\ ^{15}N + ^{14}N\ (d, p_2)\ ^{15}N$, $^{12}C\ (d, p_o)\ ^{13}C$

Tous les résultats sont relatifs à un angle d'observation de 150°.

Les valeurs relatives aux réactions sur le fluor et le lithium ont été déterminées simultanément par irradiation de cibles minces de fluorure de lithium. Les caractéristiques de toutes ces réactions sont données dans le Tableau IX.

VI.2.1 - Réaction $^{19}F\ (p, \alpha_o)\ ^{16}O$

La fonction d'excitation a été déterminée dans un domaine d'énergie des protons s'étendant de 500 KeV à 1 870 KeV.

TABLEAU IX

Principales caractéristiques des réactions étudiées

| Réaction étudiée | Etat du noyau résiduel | Bilan d'énergie Q (MeV) |
|---|---|---|
| $^{19}F$ (p, $\alpha$) $^{16}O$ | fondamental | 8,119 |
| $^{7}Li$ (p, $\alpha$) $^{4}He$ | fondamental | 17,347 |
| $^{14}N$ (d, $\alpha$) $^{12}C$ | fondamental | 13,579 |
| | 1er excité | 9,146 |
| $^{14}N$ (d, p) $^{15}N$ | fondamental | 8,615 |
| | 1er excité | 3,339 |
| | 2ème excité | 3,310 |
| | 3ème excité | 2,285 |
| | 4ème excité | 1,450 |
| | 5ème excité | 1,305 |
| $^{12}C$ (d, p) $^{13}C$ | fondamental | 2,719 |

Les valeurs expérimentales ont été obtenues en utilisant une cible mince de fluorure de lithium de 6 $\mu g.cm^{-2}$ d'épaisseur équivalente au maximum à 2 KeV en perte d'énergie (pour $E_p$ = 500 KeV).

La densité de courant était de 50 $nA.mm^{-2}$ et la non-destruction de la cible a été vérifiée au cours de l'étude. Des écrans d'aluminium de différentes épaisseurs ont été utilisés pour couvrir le domaine d'énergie étudié.

La comparaison des valeurs des taux de comptage obtenus à une énergie incidente égale à 1 355 KeV pour des cibles d'épaisseurs différentes a permis d'obtenir une valeur moyenne de section efficace qui a servi d'étalonnage absolu. Les résultats de cette comparaison sont présentés dans le Tableau X.

La fonction d'excitation ainsi déterminée est présenté sur la figure 34.

On constate l'existence de nombreuses résonances, toutes de largeur à mi-hauteur supérieure à 20 KeV. L'épaisseur de la cible mince utilisée n'a donc pratiquement pas introduit de déformation.

Compte tenu de la précision sur l'épaisseur des cibles qui est de l'ordre de 10 °/₀ et sur la détermination de l'angle solide (5 °/₀), la précision absolue serait de 11 °/₀. La précision relative entre les points correspondant aux différentes valeurs d'énergie est meilleure que 5 °/₀ .

Nos résultats sont comparables à ceux obtenus par d'autres auteurs : ainsi BARRANDON et SELTZ [69] indiquent une valeur de 5,8 $mb.sr^{-1}$ à 1 355 KeV. DIEUMEGARD [113] présente une courbe d'allure identique à celle de la figure 32 mais a trouvé une valeur de 3,2 $mb.sr^{-1}$ à 1 355 KeV.

TABLEAU X

Détermination de la valeur moyenne de la section efficace de la réaction $^{19}F\ (p, \alpha_o)\ ^{16}O$ à une énergie des protons incidents $E_p$ = 1 355 KeV, par comparaison des valeurs obtenues pour des cibles minces de LiF d'épaisseurs différentes mesurées par la technique du quartz piézoélectrique.

| Epaisseur des cibles de LiF ($\mu g.cm^{-2}$) | Taux de comptage (imp. $\mu C^{-1}$) | Section efficace ($mb.sr^{-1}$) | Section efficace moyenne ($mb.sr^{-1}$) | Ecart-type (*) |
|---|---|---|---|---|
| $6 \pm 1$ | 71,5 | 6,40 | | |
| $14 \pm 1,5$ | 149 | 5,50 | | |
| $24 \pm 2,5$ | 265 | 6,10 | 6,5 | 0,35 |
| 29 | 380 | 7,00 | | |
| 32 | 445 | 7,40 | | |
| 36 | 450 | 6,65 | | |

(*) Remarque : l'écart-type calculé tient compte de la précision sur l'angle solide ($\Omega = 1,3.10^{-2}$ sr. - Ecart-type = $0,025.10^{-2}$)

Les valeurs de DIEUMEGARD, tant pour le lithium que pour le fluor sont dans un rapport 1/2 environ avec les nôtres.

VI.2.2 - Réaction $^{7}Li\,(p,\alpha_o)\,^{4}He$

La fonction d'excitation entre 150 et 1 850 KeV est présentée sur la figure 35. Elle a été déterminée simultanément à la précédente, les pics $\alpha_o$ du fluor et du lithium étant bien séparés dans la presque totalité du domaine d'énergie étudié.

Les bilans d'énergie $Q_o = 17,347$ MeV pour la réaction $^{7}Li\,(p,\alpha_o)\,^{4}He$ et $Q_o = 8,119$ MeV pour la réaction $^{19}F\,(p,\alpha_o)\,^{16}O$ sont en effet forts différents. DIEUMEGARD [113] présente une courbe d'allure identique.

On a étudié la reproductibilité des résultats conjointement à la tenue, sous un faisceau incident de 1 300 KeV et de densité égale à 100 $nA.mm^{2}$, de deux cibles de fluorure de lithium de 6 $\mu g.cm^{-2}$ et de deux cibles de 14 $\mu g.cm^{-2}$.

Les résultats présentés sur la figure 36 montrent que la tenue des cibles semble assez irrégulière. La reproductibilité des mesures est meilleure que 5 °/₀ lorsqu'aucune détérioration n'apparaît.

VI.2.3 - Réactions induites par des deutons sur l'azote

On a déterminé simultanément entre 900 et 1 200 KeV les fonctions d'excitation des réactions $^{14}N\,(d,\alpha_o)\,^{12}C$ , $^{14}N\,(d,\alpha_1)\,^{12}C$ , $^{14}N\,(d,p_1)\,^{15}N$ et $^{14}N\,(d,p_2)\,^{15}N$, qui conduisent à des pics de particules chargées, alpha ou proton, bien discriminés avec toutefois une exception pour les deux dernières réactions dont les pics $p_1$ et $p_2$ sont confondus

en raison du faible écart d'énergie entre les deux premiers niveaux d'excitation de l'azote 15 : 5,276 MeV et 5,305 MeV.

Pour ce faire, on a irradié avec un faisceau de deutons d'intensité égale à 0,1 $\mu$A correspondant à une densité de courant de 5 nA. $mm^{-2}$ une cible étalon composée d'une couche mince de nitrure de niobium sur un substrat de quartz. Cet échantillon a été élaboré par pulvérisation cathodique réactive de niobium sous atmosphère d'azote avec des ions argon au Laboratoire d'Etude des Matériaux Minces du Département de Métallurgie du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble qui indique les caractéristiques suivantes :

- épaisseur égale à 1 100 Å
- densité égale à 8 $g.cm^{-3}$
- rapport atomique $\frac{N}{N_b}$ estimé à $1,1 \pm 0,1$.

L'épaisseur de la couche correspond à une perte d'énergie des deutons d'environ 9 KeV pour le domaine d'énergie étudié.

Les résultats sont présentés sur la figure 37.

Les barres d'erreur horizontales correspondent à l'incertitude due à l'épaisseur de la cible étalon.

Les valeurs absolues des sections efficaces ont été calculées à partir des résultats de l'irradiation à une énergie incidente de 1 MeV d'une cible étalon un peu plus épaisse mais dont la teneur était mieux connue. Les caractéristiques de cette cible sont les suivantes : épaisseur égale à 2 600 Å correspondant à une perte d'énergie de 20 KeV, densité égale à 7,6 et rapport atomique $\frac{N}{Nb}$ égal à $1,25 \pm 0,05$, cette dernière valeur résultant d'un dosage effectué par le fournisseur d'échantillons. Les valeurs absolues obtenues en utilisant cette cible sont donc des valeurs moyennes correspondant à une énergie des deutons de 990 KeV.

La figure 38 représente une étude de la reproductibilité de ces dernières mesures. La précision qu'on a choisi équivalente à deux fois l'écart type est de 3 °/₀ (la précision due aux fluctuations statistiques du comptage est de l'ordre de 2 °/₀).

Compte tenu de cette valeur, ainsi que de la précision de 4 °/₀ sur la mesure de l'angle solide et de 4 °/₀ également sur le dosage du rapport atomique $\frac{N}{Nb}$ , on obtient une précision de 7 °/₀ sur les valeurs de section efficace à 990 KeV indiquées dans le Tableau XI ci-dessous.

TABLEAU XI

Sections efficaces différentielles des réactions étudiées

| Réactions étudiées | Section efficace différentielle déterminée pour $E_d$ = 990 KeV en mb. $sr^{-1}$ |
|---|---|
| $^{14}N\,(d, p_1)\,^{15}N$ + $^{14}N\,(d, p_2)\,^{15}N$ | 1,10 ± 0,08 |
| $^{14}N\,(d, \alpha_o)\,^{12}C$ | 0,11 ± 0,01 |
| $^{14}N\,(d, \alpha_1)\,^{12}C$ | 1,60 ± 0,1 |

Il faut toutefois remarquer que nous ne connaissions pas la précision des mesures de densité et d'épaisseur.

AMSEL et DAVID [55] ont déterminé pour le même angle d'observation les fonctions d'excitation de ces réactions entre 600 et 1 400 KeV. Les formes des courbes fournies par ces auteurs correspon-

dent à celles de la figure 37 mais les valeurs absolues diffèrent : elles sont de l'ordre de 0, 75 , 0, 07 et 1, 06 mb. $sr^{-1}$ respectivement pour les réactions du Tableau XI ci-dessus à 990 KeV.

VI. 2. 4 - Réaction $^{12}C\ (d, p_o)\ ^{13}C$

On a déterminé la fonction d'excitation de la réaction $^{12}C\ (d, p_o)\ ^{13}C$ entre 900 et 1 300 KeV. La courbe correspondante est représentée sur la figure 39. Une cible mince de carbone d'épaisseur égale à 22 $\mu g.cm^{-2}$, préparée par évaporation sous vide a été irradiée par un faisceau de deutons de densité égale à 5 $nA.mm^{-2}$. Les corrections dues au dépôt de carbone provenant des vapeurs d'huile des pompes ont été effectuées.

L'épaisseur de la cible mince utilisée a été mesurée en comparant le rendement maximum de cette cible pour la résonance à 459 KeV de la réaction $^{12}C\ (p, \gamma)\ ^{13}N$ à celui d'un étalon épais de graphite.

VI. 2. 5 - Comparaison de nos résultats avec ceux d'autres auteurs

On a comparé dans le Tableau XII nos résultats avec ceux d'autres auteurs, pour les différentes réactions étudiées à 150°.

VI. 3 - Application aux dosages du fluor, du lithium, de l'azote et du carbone

VI. 3. 1 - Application au dosage du fluor

VI. 3. 1. 1 - Choix de l'énergie des protons incidents

En se référant à la fonction d'excitation (voir figure 34) il apparaît qu'une zone d'énergie semble particulièrement intéressante pour l'analyse du fluor : celle située entre 1 100 et 1 400 KeV. Elle est en effet

TABLEAU XII

Comparaison des valeurs de section efficace différentielle déterminées dans la présenté étude à celles résultant des travaux d'autres chercheurs, pour un angle d'observation de 150° par rapport au faisceau incident.

| Réaction | Energie incidente en KeV | Sections efficaces différentielles ($mb.sr^{-1}$) | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | ce travail | AMSEL-DAVID [55] | HUEZ-QUAGLIA WEBER [66] | PHILLIPS [114] | KASHY* [115] | BARRANDON SELTZ [69] | DIEU-MEGARD [113] |
| $^{14}N\,(d,p_1)\,^{15}N$ + $^{14}N\,(d,p_2)\,^{15}N$ | 990 | 1,10 | 0,75 ± 0,12 | | | | | |
| $^{14}N\,(d,\alpha_o)\,^{12}C$ | 990 | 0,11 | 0,07 ± 0,015 | | | | | |
| $^{14}N\,(d,\alpha_1)\,^{12}C$ | 990 | 1,60 | 1,06 ± 0,2 | | | | | |
| $^{12}C\,(d,p_o)\,^{13}C$ | 1 000 | 43 | | 29,4 ± 4,5 | 48 | 28 | | |
| $^{19}F\,(p,\alpha_o)\,^{16}O$ | 1 355 | 6,5 | | | | | 5,8 | 3,2 ± 0,7 |
| $^{7}Li\,(p,\alpha_o)\,^{4}He$ | 1 000 | 2,05 | | | | | | 0,9 ± 0,2 |

* Remarque : KASHY a déterminé la section efficace différentielle de la réaction $^{12}C\,(d,p_o)\,^{13}C$ pour un angle d'observation de 158,4°. Cette valeur a été transposée pour un angle de 160°$_o$ [66].

caractérisée par la présence d'une résonance vers 1 355 KeV, de rendement élevé, ainsi que d'une bande comprise entre 1 150 et 1 280 KeV dans laquelle la section efficace varie relativement peu, de 15 °/₀ et que l'on peut assimiler à un palier.

On pourra donc, en se plaçant à une énergie incidente de 1 355 KeV doser une couche très mince de fluor avec une forte sensibilité ; si le fluor est réparti sur une épaisseur plus importante pouvant atteindre 2 500 $\mu g.cm^{-2}$, on travaillera à 1 280 KeV et on dosera cet élément avec une précision satisfaisante.

La figure 40 représente la fonction d'excitation de la réaction $^{19}F\ (p, \alpha_o)\ ^{16}O$ dans cette zone avec plus de précision.

A titre d'exemple un spectre obtenu en irradiant une cible mince de fluorure de lithium à 1 280 KeV est présenté sur la figure 41.

Un écran d'aluminium de 23,5 $\mu m$ a été choisi pour cette mesure simultanée du lithium et du fluor que l'on effectuera à une énergie de 1 280 KeV.

VI.3.1.2 - Limite de détection

D'après la relation (36) il apparaît que les facteurs influençant la sensibilité d'une analyse par cette méthode sont l'angle solide de détection $\Omega$, et la section efficace $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, ceci pour une intensité de faisceau incident I correspondant à un nombre $N_a$ de projectiles.

Pour un angle solide de détection donné, le choix de l'énergie incidente fixe la valeur de la section efficace. Le nombre de particules comptées sera limité par le temps d'analyse qui ne devra pas dépasser une certaine valeur en raison du prix de revient du dosage et de la détérioration des cibles.

Pour une énergie de bombardement $E_{a_o}$ donnée, la limite de détection sera définie arbitrairement comme étant la concentration superficielle donnant lieu à un nombre d'impulsions égal à 100 pour une charge de 1 000 $\mu$C reçue par la cible, c'est-à-dire pour une irradiation sous un faisceau de 1 $\mu$A pendant un peu plus d'un quart d'heure.

Ainsi pour l'analyse du fluor par la réaction $^{19}F\ (p, \alpha_o)\ ^{16}O$ la limite de détection d'après ce critère serait égale à $5.10^{-3}$ $\mu g.cm^{-2}$ pour une énergie incidente de 1 355 KeV et à $3.10^{-2}$ $\mu g.cm^{-2}$ pour une énergie de 1 280 KeV. Ces valeurs correspondent aux conditions expérimentales, c'est-à-dire à un angle solide de détection de $1,3.10^{-2}$ sr.

VI.3.2 - Application au dosage du lithium

VI.3.2.1 - Choix de l'énergie des protons incidents

La fonction d'excitation de la réaction $^{7}Li\ (p, \alpha_o)\ ^{4}He$ (voir figure 35) est pratiquement linéaire de 1 500 à 600 KeV et de 500 à 250 KeV, ce qui facilite la résolution de l'équation (37).

Au-dessus de 1 500 KeV l'épaisseur de l'écran nécessaire pour stopper les protons rétrodiffusés est telle que la déformation du spectre due à la traversée de cet écran par des particules $\alpha$ entraîne un chevauchement partiel des pics du lithium et du fluor ; le dosage de traces de lithium en présence de fluor sera donc entaché d'erreur.

Deux zones d'énergie incidente s'avèrent particulièrement intéressantes :

- celle située aux environs de 1 300 KeV (1 355 ou 1 280 KeV) car elle permet la détermination simultanée des concentrations superficielles du lithium et du fluor.

- celle située vers 500 KeV car elle permet l'analyse simultanée du lithium par les deux méthodes d'observation directe de réactions nucléaires étudiées ; la résonance de la réaction $^{7}Li\ (p, \gamma)\ ^{8}Be$ est en effet située à 441 KeV.

On indique dans le Tableau XIII les caractéristiques expérimentales du spectre $\alpha$ en cible mince pour chacun de ces deux cas.

VI.3.2.2 - Limite de détection

La limite de détection du lithium déterminée comme au paragraphe VI.3.1.2, est égale à $5.10^{-3}\ \mu g.cm^{-2}$ pour une énergie incidente de 1 500 KeV et à $2.10^{-2}\ \mu g.cm^{-2}$ pour des protons de 500 KeV.

VI.3.3 Application au dosage simultané de l'azote et du carbone

VI.3.3.1 - Choix de l'énergie des deutons incidents

On constate d'après les courbes des figures 37 et 39 l'existence de paliers des fonctions d'excitation des réactions induites par des deutons d'énergie incidente voisine de 1 000 KeV sur l'azote et le carbone. Les sections efficaces différentielles varient en effet très peu à partir de 1 000 KeV jusqu'à l'énergie de 960 KeV pour la réaction $^{14}N\ (d, \alpha_1)\ ^{12}C$, jusqu'à 900 KeV pour la réaction $^{14}N\ (d, \alpha_o)\ ^{12}C$ et jusqu'à 930 KeV pour la réaction $^{12}C\ (d, p_o)\ ^{13}C$. Les divers pics de l'azote et celui du carbone sont bien distincts ainsi qu'on peut le constater d'après le Tableau XIV indiquant les caractéristiques expérimentales des principales réactions induites sur ces éléments.

Il apparaît donc que la détermination simultanée des concentrations superficielles de ces deux éléments est aisée si l'on choisit une énergie de bombardement égale à 1 MeV.

TABLEAU XIII

Caractéristiques expérimentales de la réaction $^{7}Li\ (p, \alpha_o)\ ^{4}He$ induite par des protons de 1 280 KeV ou de 500 KeV bombardant une cible mince de fluorure de lithium.

| Energie des protons incidents | Epaisseur de l'écran d'aluminium (1) | Energie des $\alpha$ émis | Energie des $\alpha$ détectés | | Résolution du pic $\alpha$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Théorique | Expérimentale | |
| 1 280 KeV | 23,5 $\mu$ m | 7,786 MeV | 4,38 | 4,30 MeV | 230 KeV |
| 500 KeV | 5,2 $\pm$ 0,2 $\mu$m | (2) 7,995 MeV | 7,35 $\pm$ 0,05 | 7,40 MeV | 100 $\pm$ 10 KeV |

Remarques :

(1) L'épaisseur de l'écran a été déterminée en mesurant la perte d'énergie du rayonnement de sources radioactives et en utilisant des tables de WILLIAMSON et al. [ 112 ].

(2) Pour la réaction $^{7}Li\ (p, \alpha_o)\ ^{4}He$ , la relation de cinématique (30) est l'équation d'une parabole dont la pente tangentielle est négative dans tout le domaine d'énergie incidente comprise entre 0 et 2 MeV. Donc les variations de l'énergie d'émission des particules $\alpha$ sont de signe opposé à celles de l'énergie des protons.

TABLEAU XIV

Caractéristiques du spectre observé en irradiant une cible mince contenant de l'azote et du carbone au moyen de deutons de 1 MeV. L'épaisseur de l'écran d'aluminium utilisé est égale à $14,5 \pm 0,2$ µm

| Réaction observée | Energie des particules chargées $\alpha$ et p émises (MeV) | Energie des particules chargées $\alpha$ et p, détectées après traversée de l'écran (MeV) | |
|---|---|---|---|
| | | Valeur théorique | Valeur expérimentale |
| $^{14}N\,(d, \alpha_o)\,^{12}C$ | 9,840 | $8,23 \pm 0,03$ | 8,05 |
| $^{14}N\,(d, p_o)\,^{15}N$ | 8,445 | 8,28 | $\simeq 7$ (*) |
| $^{14}N\,(d, \alpha_1)\,^{12}C$ | 6,690 | $4,47 \pm 0,03$ | 4,35 |
| $^{14}N\,(d, p_1)\,^{15}N$ + $^{14}N\,(d, p_2)\,^{15}N$ | 3,650 | $3,35 \pm 0,001$ | 3,30 |
| $^{12}C\,(d, p_o)\,^{13}C$ | 3,005 | $2,67 \pm 0,01$ | 2,60 |
| $^{14}N\,(d, p_3)\,^{15}N$ | 2,700 | $2,33 \pm 0,01$ | 2,25 |
| $^{14}N\,(d, p_4)\,^{15}N$ | 2,03 | 1,56 | 1,45 |
| $^{14}N\,(d, p_5)\,^{15}N$ | 1,90 | 1,40 | 1,30 |

(*) Remarque : l'énergie des protons à l'entrée de la diode était égale à 8,28 MeV mais l'énergie dissipée dans celle-ci n'est que de 7 MeV.

En ce qui concerne l'azote l'utilisation du pic $\alpha_1$ sera préférée à celle du pic $\alpha_o$ car la réaction $^{14}N\,(d, \alpha_1)\,^{12}C$ est plus probable que celle conduisant à l'état fondamental du carbone 12.

L'ensemble des réactions $^{14}N\,(d, p_1)\,^{15}N + {}^{14}N\,(d, p_2)\,^{15}N$ présente l'inconvénient d'une variation assez importante de la fonction d'excitation au voisinage de l'énergie incidente choisie.

AMSEL et DAVID [55] ont souligné l'intérêt du pic $p_5$ de l'azote, issu de la réaction $^{14}N\,(d, p_5)\,^{15}N$ qui est la plus efficace de toutes celles induites sur l'azote ; cependant ce pic présente l'inconvénient d'être mal résolu du pic $p_4$ de ce même élément et ce dernier est lui-même trop voisin du pic des protons issus de la réaction D (d, p) T induite sur le deutérium fixé à la surface de l'échantillon au cours de l'irradiation.

Signalons enfin que les protons provenant de la réaction $^{14}N\,(d, p_o)\,^{15}N$ qui, à la sortie de l'écran, ont une énergie très voisine de celle des particules $\alpha_o$, ne perdent pas la totalité de leur énergie dans la zone utile du détecteur, d'épaisseur supérieure à 400 $\mu$ m d'après le constructeur ; le pic $p_o$ détecté, élargi en raison des fluctuations de cette perte d'énergie, s'avère en effet distinct du pic $\alpha_o$ et d'après son emplacement, on déduit que l'épaisseur utile de la diode est de l'ordre de 490 $\mu$ m.

### VI.3.3.2 - Interférences

En ce qui concerne le dosage de l'azote en présence d'autres éléments légers, DIEUMEGARD [113] signale la possibilité d'interférences de pics de particules chargées issues de réactions sur le lithium et le fluor avec les pics $\alpha_1$ et $p_1$ de l'azote. Mais le pic $\alpha_o$ de l'azote reste libre de toute interférence et permet le dosage de cet élément en présence de quantités non négligeables de fluor et de lithium.

La présence de silicium peut également perturber le spectre de l'azote ; le pic de protons issu de la réaction $^{28}Si\ (d, p_{10})\ ^{29}Si$ interfère en effet avec les pics $p_4$ et $p_5$ de l'azote.

VI.3.3.3 - Sensibilités

La sensibilité intrinsèque des réactions induites par des deutons est définie comme étant la concentration superficielle donnant lieu à la détection de cent événements en un quart d'heure environ pour un faisceau incident d'intensité égale à 0,1 $\mu$A, soit cent événements pour une charge de 100 $\mu$C accumulée sur la cible.

L'intensité du faisceau de deutons qui produit un flux important de neutrons était en effet limitée à 0,1 $\mu$A pour des raisons de protection contre les rayonnements. Dans ces conditions, la limite de détection intrinsèque, en l'absence de toute interférence est égale à $3.10^{-2}$ $\mu g.cm^{-2}$ pour l'azote et à $6.10^{-3}$ $\mu g.cm^{-2}$ pour le carbone. Cependant pour ce dernier élément la sensibilité est limitée pratiquement par le dépôt de carbone sous faisceau. Si l'on considère une croissance moyenne de la teneur apparente de l'ordre de 1 $\mu g.cm^{-2}$ par heure d'irradiation, la limite de détection pratique pour le dosage du carbone est alors égale à $4.10^{-2}$ $\mu g.cm^{-2}$ et correspond à un temps optimum de 2 minutes 15 secondes obtenu en supposant une contamination en carbone donnant lieu à 100 impulsions.

Avec des pièges plus efficaces on pourrait certainement abaisser cette limite de détection pratique.

# VII - EXEMPLES D'APPLICATIONS TRAITES

## VII.1 - Gradients de fluor à la surface d'échantillons métalliques

On a utilisé la résonance à 873 KeV de la réaction $^{19}F$ (p, $\alpha\gamma$) $^{16}O$ pour déterminer les gradients de concentration du fluor sous la surface de divers échantillons métalliques.

### VII.1.1 - Gradients à la surface du fer

On a analysé le fluor en surface d'une couche de fer déposée sur une matrice de fer. Le dépôt a été préparé par décomposition à chaud (1 150°C) de fluorure $FeF_3$.

Les résultats obtenus, comparés à ceux de l'analyse du support sans dépôt (substrat) sont présentés sur la figure 42.

### VII.1.2 - Gradient à la surface du zircaloy

Le dosage superficiel du fluor est important pour le zircaloy utilisé pour le gainage dans l'industrie nucléaire.

Un échantillon de zircaloy n'ayant subi aucun traitement spécial a été analysé et les résultats sont présentés sur la figure 43.

VII.1.3 - Gradient à la surface d'un alliage aluminium-magnésium

On a analysé un disque d'AG 5. Les résultats montrent que la teneur superficielle en fluor est très faible (figure 44).

La précision de l'analyse est diminuée par les interférences dues aux spectres de rayons $\gamma$ de l'aluminium et du magnésium.

VII.1.4 - Gradient sous la surface d'un échantillon de tantale oxydé

On a effectué sur une feuille de tantale une oxydation anodique dans une solution aqueuse à 0,2 °/₀ de fluorure de potassium sous une tension de 200 Volts. L'opération s'est déroulée en deux temps : une première oxydation suivie d'une coupure de tension, laquelle a été rétablie une minute plus tard environ pour poursuivre l'oxydation.

Les résultats de l'analyse du fluor retenu dans la couche d'oxyde formée sont présentés sur la figure 45.

La figure 46 représente la comparaison du spectre expérimental et du spectre calculé en résolvant le système d'équations théoriques (20).

VII.1.5 - Comparaison des résultats précédents avec ceux obtenus par la méthode reposant sur la détection des $\alpha$ issus de la réaction $^{19}F\,(p, \alpha_o)\,^{16}O$

La somme des concentrations des tranches successives contaminées en fluor fournies par la première méthode a été comparée dans le Tableau XV à la quantité globale de fluor superficiel déterminée par la méthode d'observation directe de la réaction $^{19}F\,(p, \alpha_o)\,^{16}O$. L'intégration du nombre d'événements détectés sous le pic $\alpha_o$ du fluor a été effectuée à l'énergie incidente de 1 280 KeV.

TABLEAU XV

Comparaison des résultats d'analyse du fluor dans les échantillons de zircaloy, AG 5 et tantale oxydé, obtenus par détection des $\gamma$ prompts et des $\alpha_o$ .

| Méthode utilisée | Teneurs superficielles globales en $\mu g.cm^{-2}$ | | |
|---|---|---|---|
| | Zircaloy | AG 5 | $Ta_2O_5$ |
| Détection des $\gamma$ prompts Comparaison directe à un étalon épais | 0,18 ± 0,02 | 0,030 ± 0,5 | 4,2 ± 0,5 |
| Détection des $\gamma$ prompts Détermination de la surface sous la courbe de taux de comptage | 0,15 ± 0,03 | | 3,6 ± 0,7 |
| Détection des $\alpha_o$ ($E_p$ = 1 280 KeV) | 0,25 ± 0,05 | 0,027 ± 0,7 | 4,8 ± 1 |

Dans le cas de la méthode reposant sur la détection des photons $\gamma$ prompts on a indiqué les valeurs obtenues par les deux techniques approchées de calcul des teneurs : la comparaison directe des taux de comptage aux rendements d'un étalon épais, et la détermination de la surface sous la courbe des taux de comptage. Les résultats obtenus au moyen de cette dernière sont les plus faibles ; ceci est dû au principe même de la méthode qui, comme on l'a signalé au paragraphe V.3.4, consiste en une approximation minorant systématiquement les résultats.

- Remarques

- Cas de l'alliage Al-Mg

Cet exemple est particulièrement intéressant car la teneur en fluor n'est pas très éloignée de notre limite de détection pratique de la méthode reposant sur la mesure des particules $\alpha$. Sur la figure 47 sont présentés les spectres obtenus par chacune des deux méthodes. On constate que le taux de comptage correspondant aux photons $\gamma$ est de loin le plus important. Par contre, le spectre des particules $\alpha$ est libre de toute interférence alors que le spectre des rayons $\gamma$ du fluor est superposé à celui de l'aluminium.

- Cas du tantale oxydé

Une déformation notable du spectre des particules $\alpha$ a été observée ; la largeur à mi-hauteur est de 280 KeV au lieu de 230, ce qui traduit l'épaisseur importante de la couche fluorée.

## VII.2 - Gradients de lithium à la surface des verres

### VII.2.1 - Méthode reposant sur la détection des photons $\gamma$ prompts

En utilisant la résonance à 441 KeV de la réaction $^{7}Li\,(p,\gamma)\,^{8}Be$ on a analysé les profils de lithium sous la surface d'échantillons de verre dont la teneur interne en lithium était de l'ordre de 1 °/₀ .

Une profondeur de 10 $\mu$m environ a pu être atteinte en accroissant l'énergie incidente jusqu'à 1 200 KeV, moyennant une correction d'étalonnage (voir figure 5). Le pas des accroissements d'énergie a été fixé à 6 puis 12 KeV pour les premiers points, et à des valeurs plus importantes après une certaine pénétration sous la surface, dans la zone de faible variation de la concentration.

La figure 48 représente les résultats de l'analyse d'un verre ayant subi un traitement de surface en lithium.

La courbe supérieure correspond au gradient initial de lithium et la courbe inférieure à la distribution de cet élément après que l'échantillon ait été irradié avec un faisceau de densité égale à 50 nA.mm$^{-2}$ et ait accumulé une dose globale de 10 000 $\mu$C.

Il apparaît que le profil de lithium a subi une importante modification, principalement dans les premiers milliers d'Angströms.

Une étude plus précise de cette altération superficielle a été effectuée en fonction de la charge total reçue par la cible. Les résultats de cette étude, relatifs à un échantillon de verre ayant subi un traitement différent, sont présentés sur la figure 49 ; la densité de courant pour ces dernières analyses était de l'ordre de 15 nA.mm$^{-2}$.

La figure 50 représente la variation du taux de comptage déterminée au cours de celles-ci exprimée en fonction de la charge globale accumulée sur la cible, pour une énergie incidente de 447 KeV correspondant à l'une des premières couches superficielles ; les barres d'erreur correspondent à la fluctuation statistique des comptages et à l'incertitude due à la résolution en énergie du faisceau incident, cette incertitude ayant été estimée à 4 °/$_{o}$ pour cette énergie, d'après la courbe de rendement de l'étalon épais.

VII.2.2 - Méthode reposant sur la détection des particules chargées

Les analyses précédentes ont montré l'existence sur une profondeur assez importante, de plusieurs microns, de gradients de lithium sous la surface des échantillons de verre spécialement traités dont nous disposions. On sait que la méthode reposant sur la détection des particules $\alpha$ issues de la réaction $^{7}Li\ (p, \alpha_o)\ ^{4}He$ pourrait également permettre de déterminer de tels gradients, par l'étude de la déformation des spectres $\alpha$.

La déconvolution des spectres expérimentaux est en général difficile à effectuer. Mais, dans le cas présent, les pouvoirs d'arrêt du verre et du fluorure de lithium sont assez voisins, et la comparaison canal à canal des spectres enregistrés lors de l'irradiation d'un étalon épais de fluorure de lithium et de l'échantillon de verre permettrait, à elle seule, d'obtenir l'allure générale de la distribution du lithium dans l'échantillon.

La figure 51 représente la comparaison des spectres de particules $\alpha$ observés en irradiant cet échantillon de verre et une cible mince de fluorure de lithium d'épaisseur égale à 6 $\mu g.cm^{-2}$. Les sommets de ces spectres ont été ramenés au même niveau sur la figure ; la déformation du spectre relatif à la cible de verre apparaît très nettement.

VII.3 - Dosages d'azote et de carbone dans des couches minces de carbonitrure de niobium déposées sur du quartz

Le Laboratoire d'Etudes des Matériaux Minces du Département de Métallurgie du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble nous a fourni une série d'échantillons composés de couches minces de nitrure de niobium et de carbonitrure de niobium déposées sur du quartz. Tous ces échantillons

ont été élaborés par pulvérisation cathodique réactive de niobium et de carbure de niobium par des ions argon sous atmosphère d'azote.

Pour doser l'azote et le carbone on a utilisé la méthode reposant sur la détection des particules chargées issues de réactions nucléaires induites par des deutons de 1 MeV décrite au paragraphe VI.3.3.

L'intensité du faisceau de deutons était égale à 100 nA et correspondait à une densité de 50 nA.mm$^{2}$. Les irradiations duraient environ cinq minutes.

Les résultats de la détermination des concentrations superficielles d'azote dans les couches de nitrure de niobium comparés aux valeurs estimées par le fournisseur d'échantillons sont présentés dans le Tableau XVI. On a utilisé l'intégration du pic $\alpha_1$ de l'azote.

Les épaisseurs des couches minces déposées étant relativement peu différentes, on a également procédé à l'intégration du pic correspondant à l'ensemble des particules $p_1$ et $p_2$, malgré la variation de la section efficace.

On a déterminé les concentrations superficielles d'azote et de carbone dans les couches de carbonitrure de niobium. Les concentrations d'azote sont comprises entre 1 et 33 $\mu g.cm^{-2}$, celles de carbone entre 6 et 10 $\mu g.cm^{-2}$

La reproductibilité des résultats a été étudiée en effectuant plusieurs irradiations de l'échantillon de nitrure de niobium n° 1 intercalées dans la série de mesures précédentes. Les taux de comptage du pic $\alpha_1$ et du pic $p_1 + p_2$ sont représentés sur la figure 38 précédemment citée (voir le paragraphe VI.2.3).

TABLEAU XVI

Résultats du dosage de l'azote dans des couches minces de nitrure de niobium, par détection des particules chargées issues de réactions nucléaires induites par des deutons de 1 MeV.

| N° de l'échantillon | Epaisseur de l'échantillon (Å) | Concentration superficielle d'azote estimée lors de l'élaboration. ($\mu g.cm^{-2}$) | Concentration superficielle d'azote dosée par intégration du pic $\alpha_1$. ($\mu g.cm^{-2}$) | Concentration superficielle d'azote dosée par intégration du pic $p_1 + p_2$. ($\mu g.cm^{-2}$) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 600 | 31,5 ± 1,5 | - (1) | - (1) |
| 2 | 2 300 | 27,5 | 27,5 | 27 |
| 3 | 1 100 | 12,5 | 16 (2) | 15 (2) |
| 4 | 2 000 | 25 | 28 | 27 |
| 5 | 3 200 | 36 | 37,5 | 36,5 |
| 6 | 2 200 | 0 | 0,5 | 0,7 |

Remarques

(1) L'échantillon n° 1 a servi d'étalon (voir paragraphe VI.2.3).

(2) L'estimation de cette concentration semble peu précise mais l'erreur provient certainement de la mesure de l'épaisseur des couches.

La régularité du dépôt a été étudiée sur un échantillon de carbonitrure de niobium en déplaçant celui-ci de un puis deux millimètres de chaque côté de l'axe du faisceau.

Les taux de comptage du pic $\alpha_1$ de l'azote correspondant à ces différentes positions sont égaux à 1,5 °/₀ près au maximum, valeur inférieure à la reproductibilité des résultats. La concentration superficielle de l'azote semble donc homogène.

En ce qui concerne le carbone, une contamination sous faisceau a été mise en évidence comme le montre la figure 52 qui représente la croissance de la teneur apparente en carbone en fonction du temps d'irradiation, pour une cible de quartz et une cible de nitrure de niobium (n° 1).

Un spectre de particules chargées caractéristique de l'analyse d'une couche mince de carbonitrure de niobium sur support de quartz est présenté sur la figure 53.

VII.4 - Gradients de carbone dans l'acier

On a utilisé la résonance à 459 KeV de la réaction $^{12}C\,(p,\gamma)\,^{13}N$ pour déterminer les gradients de concentration de carbone sous la surface des aciers.

Sur la figure 54 sont présentés les résultats relatifs à un échantillon d'acier dont la teneur interne est de l'ordre de 0,1 °/₀ en carbone. On a fait varier l'énergie des protons par pas de 20 KeV équivalents à la moitié de la largeur à mi-hauteur de la résonance.

Les irradiations ont été effectuées avec une intensité de faisceau égale à 2 $\mu$ A, correspondant à une densité de 100 $nA.mm^{-2}$, leur durée variait entre cinq et vingt minutes.

On a estimé que dans de telles conditions et pour une irradiation d'un quart d'heure la limite de détection était équivalente à une teneur de 500 $\mu g.g^{-1}$. Cette estimation, qui repose sur la comparaison du taux de comptage du pic à 2,36 MeV et de la précision statistique sur le bruit de fond dans cette zone du spectre de photons est compatible avec la croissance de la teneur apparente en carbone sous faisceau.

Un spectre gamma correspondant au dosage du carbone dans l'acier est présenté sur la figure 55.

# VIII - COMPARAISON DES DEUX METHODES : DETECTION DES PHOTONS $\gamma$ PROMPTS ET DETECTION DES PARTICULES CHARGEES PROMPTES

La méthode reposant sur la détection des photons $\gamma$ prompts issus de réactions $(p, \gamma)$ ou $(p, \alpha\, \gamma)$ permet de procéder à des analyses de gradients de concentration de plusieurs éléments légers sous la surface des solides ; l'épaisseur analysée peut varier depuis quelques centaines d'Angströms jusqu'à un, voire plusieurs microns selon les cas.

L'interprétation des résultats est aisée quelle que soit la forme du gradient ainsi défini, ce qui n'est pas le cas pour la méthode reposant sur la détection des particules chargées promptes. Par contre, cette dernière permet de déterminer directement les concentrations superficielles globales ; toutefois, il faut noter que la généralisation de cette application à des couches relativement épaisses nécessite la connaissance des épaisseurs mises en jeu. Les sensibilités superficielles intrinsèques des deux méthodes sont comparées dans le Tableau XVII, pour l'analyse des principaux éléments étudiés, c'est-à-dire du lithium, du carbone, de l'azote et du fluor, et dans les conditions expérimentales utilisées lors des dosages. Les valeurs correspondant aux deux méthodes sont équivalentes, sauf en ce qui concerne le dosage du fluor pour lequel la détection des photons est extrêmement sensible. Mais il faut remarquer que les sensibilités obtenues pour la méthode fondée sur la détection des parti-

TABLEAU XVII

Comparaison des sensibilités superficielles intrinsèques des deux méthodes d'observation directe de réactions nucléaires étudiées.

| Elément étudié | Détection des photons $\gamma$ prompts | | | Détection des particules chargées promptes | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Réaction | Energie de la résonance utilisée (KeV) | Sensibilité ($\mu g.cm^{-2}$) (1) | Réaction | Energie de la résonance utilisée (KeV) | Sensibilité ($\mu g.cm^{-2}$) |
| Li | $^{7}Li\ (p,\gamma)\ ^{8}Be$ | 441 | $5.10^{-3}$ | $^{7}Li\ (p,\alpha_o)\ ^{4}He$ | 1 500 | $5.10^{-3}$ (2) |
| C | $^{13}C\ (p,\gamma)\ ^{14}N$ | 1 748 | $8.10^{-3}$ | $^{12}C\ (d,p_o)\ ^{13}C$ | 1 000 | $6.10^{-3}$ (3) |
| N | $^{15}N\ (p,\alpha\gamma)\ ^{12}C$ | 429 | $4.10^{-2}$ | $^{14}N\ (d,\alpha_1)\ ^{12}C$ | 1 000 | $3.10^{-2}$ (3) |
| F | $^{19}F\ (p,\alpha\gamma)\ ^{16}O$ | 873 | $5.10^{-5}$ | $^{19}F\ (p,\alpha_o)\ ^{16}O$ | 1 355 | $5.10^{-3}$ (2) |

Remarques :

(1) La sensibilité est équivalente à la concentration donnant un taux de comptage égal au bruit de fond électronique, pour un faisceau d'intensité 1 $\mu$A (voir paragraphe V.2.2).

(2) La sensibilité est équivalente à la concentration qui conduit à cent particules détectées pour une charge de 1 000 $\mu$C accumulée sur la cible.

(3) La définition est la même qu'en (2) mais pour une charge de 100 $\mu$C . Les sensibilités seraient dix fois meilleures si l'on pouvait adopter une intensité de faisceau de 1 $\mu$A au lieu de 0,1 $\mu$A (voir paragraphe VI.3.3.3).

cules chargées peut être accrue en augmentant l'angle solide de détection, un facteur dix pouvant être facilement gagné par rapport à notre dispositif ; d'autre part, on pourrait encore améliorer d'un facteur dix les sensibilités pour les réactions induites par des deutons en aménageant un système de protection contre les neutrons, ce qui permettrait d'atteindre une intensité de faisceau de l'ordre du micro-ampère.

Signalons enfin que l'inconvénient majeur de la méthode reposant sur la détection des photons $\gamma$ réside dans la possibilité d'interférences au niveau du spectre des photons détectés, dues aux éléments légers autres que ceux analysés et principalement si la matrice est composée de l'un d'entre eux.

## IX - COMPARAISON A D'AUTRES METHODES NUCLEAIRES

Nous avons cité au Chapitre II un grand nombre d'autres réactions nucléaires qui peuvent être utilisées pour les analyses superficielles d'éléments légers.

Parmi les méthodes d'observations directe la détection des photons $\gamma$ prompts s'avère assez sensible en ce qui concerne les réactions induites par des deutons. C'est ainsi que CHEN et FREMLIN [47] indiquent une sensibilité de 270 $\mu g.g^{-1}$ pour le dosage du carbone à la surface du fer par la réaction $^{12}C\ (d, p\gamma)\ ^{13}C$ et une valeur de l'ordre de 100 $\mu g.g^{-1}$ pour le dosage superficiel de l'azote par la réaction $^{14}N\ (d, n\gamma)\ ^{15}O$, avec des deutons de 2 MeV.

La diffusion inélastique de protons d'énergie inférieure à 2 MeV s'avère fort intéressante pour l'analyse du lithium et du béryllium : en effet, FIARMAN et SCHNEIER [14] annoncent pour la résonance à 1 030 KeV de la réaction $^{7}Li\ (p, p'\gamma)\ ^{7}Li$ et pour la résonance à 991 KeV de la réaction $^{9}Be\ (p, p'\gamma)\ ^{9}Be$ des sensibilités équivalentes à celle de la réaction $^{19}F\ (p, \alpha\gamma)\ ^{16}O$ sur le fluor, étudiée ci-dessus.

En ce qui concerne la détection des particules chargées, ce sont les réactions induites par les protons et surtout les deutons qui sont les plus sensibles. Citons toutefois les réactions du type (t, p) qui permet-

tent de doser $3.10^{-2}$ $\mu g.cm^{-2}$ de carbone avec des tritons de 1 980 KeV, dans des conditions expérimentales voisines des nôtres [68].

Parmi les méthodes différées l'analyse par activation avec des protons de faible énergie a été utilisée pour doser le carbone et l'azote par l'intermédiaire des réactions $^{12}C\ (p,\gamma)\ ^{13}N^{*}$ et $^{14}N\ (p,\gamma)\ ^{15}O^{*}$, une sensibilité de 100 $\mu g.g^{-1}$ pouvant être atteinte pour le carbone [23].

La réaction $^{13}C\ (p,n)\ ^{13}N$ a un seuil à 3,23 MeV et n'empêche donc pas les mesures de gradient par la réaction $^{12}C\ (p,\gamma)\ ^{13}N$.

Cette méthode permet la détermination des gradients de concentration sous la surface puisqu'elle utilise les mêmes résonances que celle reposant sur la détection des photons $\gamma$ prompts.

Bien que le rapport signal sur bruit puisse être supérieur à celui présenté par la méthode que nous avons étudiée, d'où un gain de sensibilité, la nécessité de suivre la décroissance du radioisotope formé augmente la durée des analyse.

L'activation aux deutons peut également être utilisée pour doser le bore, le carbone, l'azote et l'oxygène au moyen de réactions du type (d,n). Celles-ci ne présentent pas de résonances étroites [17, 18], la détermination directe des gradients de concentration sous la surface n'est donc pas possible mais, par contre, les concentrations superficielles globales peuvent être obtenues avec une bonne sensibilité.

A titre de comparaison nous avons étudié les possibilités offertes par les réactions $^{12}C\ (d,n)\ ^{13}N^{*}$ et $^{14}N\ (d,n)\ ^{15}O^{*}$ pour doser le carbone et l'azote en couches minces, dans les mêmes conditions d'irradiation que celles utilisées lors de la détection des particules chargées issues des réactions (d,p) et (d,$\alpha$) sur ces deux éléments.

L'énergie du faisceau de deutons a été fixée à 1 MeV et son intensité à 0,1 μA, avec une densité égale à 5 $nA.mm^{-2}$.

L'activité des radioisotopes $^{13}N^*$ et $^{15}O^*$ a été mesurée par l'intermédiaire des photons γ d'annihilation issus des positrons émis et détectés par le compteur à cristal de NaI placé dans son logement.

Dans ces conditions, les sensibilités, définies comme étant les concentrations donnant lieu à une activité équivalente à mille désintégrations par minute à la fin d'une irradiation de cinq minutes, sont respectivement égales à $6.10^{-3}$ $\mu g.cm^{-2}$ et $4.10^{-2}$ $\mu g.cm^{-2}$ pour le carbone et l'azote. Cette définition de la sensibilité présente l'avantage d'être générale, indépendante des conditions de détection.

Dans notre cas 1 000 dpm correspondent à l'écart-type sur le bruit de fond dans la zone du pic à 511 KeV des photons d'annihilation, ce bruit de fond est en effet de l'ordre de 2 000 impulsions par minute, l'efficacité de détection étant égale à 4,5 °/₀ pour les photons de 511 KeV ; la définition de la sensibilité est donc justifiée.

Les valeurs fournies correspondent aux sensibilités intrinsèques, en l'absence de toute interférence. Mais les dosages peuvent être perturbés par la présence d'autres éléments légers également susceptibles de s'activer. C'est ainsi que la présence de carbone diminue la sensibilité des analyses d'azote : l'activité de l'azote 13 de période égale à dix minutes se superpose en effet à celle de l'oxygène 15 dont la période n'est que de deux minutes ; or la section efficace de la réaction $^{12}C$ (d, n) $^{13}N$ est presque cinq fois plus importante que celle de la réaction $^{14}N$ (d, n) $^{15}O$ pour une énergie des deutons égale à 1 MeV.

Les autres éléments qui peuvent gêner les déterminations d'azote ou de carbone sont le bore qui conduit au radioisotope carbone 11

de période égale à vingt minutes par la réaction $^{10}B$ (d, n) $^{11}C$, et l'oxygène qui, par la réaction $^{16}O$ (d, n) $^{17}F$, donne naissance au fluor 17 de période égale à soixante-dix secondes et, par la réaction $^{17}O$ (d, n) $^{18}F$, au fluor 18 de période égale à cent dix minutes ; mais le seuil de la réaction sur l'oxygène 16 se situe vers 1 850 KeV et la section efficace de la réaction sur l'oxygène 17 est très faible, la présence de ce dernier élément n'est donc pas gênante si l'on choisit une énergie d'irradiation de 1 MeV.

Cette méthode d'activation a été appliquée au dosage de l'azote dans des couches minces de nitrure de niobium déposées sur du quartz. Les concentrations superficielles ainsi obtenues sont comparées dans le Tableau XVIII aux valeurs déterminées par la méthode reposant sur la détection des particules chargées promptes. Les résultats se recoupent d'une manière très satisfaisante.

La figure 56 représente la courbe de décroissance de l'activité d'un échantillon de nitrure de niobium ainsi analysé, on y remarque une activité de période voisine de dix minutes due à la contamination en carbone de l'échantillon.

Cette activité parasite a pour conséquence une diminution de la sensibilité de la méthode d'activation et rend nécessaire de suivre plus longtemps la décroissance radioactive. La méthode d'observation directe est sans conteste plus intéressante.

TABLEAU XVIII

Comparaison des concentrations superficielles d'azote dans des couches minces de nitrure de niobium déterminées par activation aux deutons de 1 MeV et par détection des $\alpha$ prompts issus de la réaction $^{14}N\,(d, \alpha_1)\,^{12}C$.

| N° de l'échantillon | Concentration superficielle d'azote déterminée par détection des $\alpha$ prompts. ($\mu g.cm^{-2}$) | Concentration superficielle d'azote déterminée par activation. ($\mu g.cm^{-2}$) |
|---|---|---|
| 1 | 31,5 (*) | 31,5 (*) |
| 2 | 27,5 | 25 |
| 3 | 16 | 17 |
| 4 | 28 | 29 |

(*) Remarque : l'échantillon n° 1 a servi d'étalon pour chacune des deux méthodes.

# X - CONCLUSION

L'objectif principal de notre travail de recherche repose sur la comparaison, au point de vue de leur application au dosage des éléments légers à la surface des solides, de deux méthodes d'observation directe de réactions nucléaires. La première concerne la détection de photons $\gamma$ prompts issus de réactions résonnantes et la seconde la détection de particules chargées.

Nous avons tout d'abord étudié les possibilités offertes par la détection des photons $\gamma$ prompts issus des réactions du type $(p, \gamma)$ et $(p, \alpha\, \gamma)$ pour doser les éléments suivants : Li, Be, B, C, N, O, F. Les courbes de rendement d'émission photonique les plus caractéristiques de ces éléments ont été déterminées dans un domaine d'énergie des protons incidents allant de 400 à 1 500 KeV et les sensibilités intrinsèquement réalisables avec notre dispositif expérimental en ont été déduites.

L'irradiation par des protons de 1 500 KeV permet de déterminer d'une façon globale l'azote 15 et le fluor à des teneurs dans la gamme du $\mu g.g^{-1}$, par contre cette méthode analytique s'avère beaucoup moins sensible pour doser Li, Be, B, C ainsi que l'azote naturel et pratiquement inutilisable pour l'oxygène normal.

Sa simplicité d'emploi, le fait que les analyses sont rapides et non destructives, présentent néanmoins un intérêt évident sur le plan pratique, principalement pour doser le fluor.

Il ressort de nos résultats que les réactions (p, $\gamma$) et (p, $\alpha\gamma$) permettent, en détectant les $\gamma$ prompts de déterminer le lithium, le carbone, l'azote et surtout le fluor ainsi que les isotopes carbone 13 et azote 15 en couches minces et les gradients de concentration de ces éléments avec d'excellentes sensibilités. Le béryllium et le bore sont d'ailleurs dosables de la même façon mais avec des sensibilités beaucoup moins intéressantes. Les résolutions en profondeur des déterminations des gradients de concentration sont très fines, de l'ordre de quelques centaines d'Angströms pour la plupart de ces éléments.

Nous avons ensuite discuté les possibilités pratiques d'emploi de cette méthode, dans le cas de la présence simultanée de plusieurs éléments.

La résonance à 873 KeV de la réaction $^{19}F$ (p, $\alpha\gamma$) $^{16}O$ a été utilisée pour effectuer des déterminations rapides et non destructives de gradients de concentration en fluor à la surface d'échantillons de fer, de zircaloy, d'alliage aluminium-magnésium et de tantale oxydé. La limite de détection pratique est de l'ordre de $10^{-4}$ $\mu g.cm^{-2}$. La résolution en épaisseur est voisine de 1 000 Å dans l'aluminium et les profils de concentration peuvent être mesurés jusqu'à une profondeur d'environ 1 $\mu$m.

La résonance à 441 KeV de la réaction $^{7}Li$ (p, $\gamma$) $^{8}Be$ a été utilisée pour déterminer des gradients de concentration de lithium sous la surface des verres, jusqu'à une profondeur de 10 $\mu$ m.

On a montré l'influence de l'irradiation sur la répartition superficielle du lithium : celle-ci a tendance à se modifier, notamment dans les premières couches, quand la charge reçue par l'échantillon dépasse une certaine valeur.

La résonance à 459 KeV de la réaction $^{12}C\ (p, \gamma)\ ^{13}N$ a également été utilisée pour déterminer un gradient de concentration en carbone sous la surface d'un acier. La limite de détection pratique est équivalente à une teneur de 500 $\mu g.g^{-1}$ avec un faisceau d'intensité égale à 2 $\mu A$ et pour une irradiation d'un quart d'heure.

En vue de leur application au dosage du fluor, du lithium, de l'azote et du carbone par la méthode reposant sur la détection des particules chargées, nous avons déterminé les fonctions d'excitation des réactions $^{19}F\ (p, \alpha_o)\ ^{16}O$ , $^{7}Li\ (p, \alpha_o)\ ^{4}He$ , $^{14}N\ (d, \alpha_o)\ ^{12}C$ , $^{14}N\ (d, \alpha_1)\ ^{12}C$ , $^{14}N\ (d, p_1)\ ^{15}N + ^{14}N\ (d, p_2)\ ^{15}N$ et $^{12}C\ (d, p_o)\ ^{13}C$ pour un angle d'observation de 150°.

Les résultats de cette étude nous ont permis de choisir les énergies incidentes les plus favorables pour le dosage du fluor, celui du lithium et le dosage simultané du carbone et de l'azote.

Les concentrations superficielles de fluor dans les échantillons métalliques précédemment cités ont été déterminées au moyen de cette seconde méthode : ces dernières valeurs sont en bon accord avec celles obtenues par détection des $\gamma$ prompts.

Les concentrations superficielles d'azote et de carbone dans des couches minces de nitrure et de carbonitrure de niobium ont également été déterminées.

La méthode reposant sur la détection des particules chargées permet de déterminer directement les concentrations superficielles globales avec des sensibilités meilleures que celles présentées par la méthode reposant sur la détection des $\gamma$ prompts et autorise le dosage d'une impureté en présence d'autres éléments légers alors que des possibilités d'interférences seraient probables au niveau du spectre des photons $\gamma$ . Par contre, les analyses de gradients de concentration sous les surfaces par l'étude de la déformation des spectres de particules chargées s'avèrent difficiles à interpréter ; la façon la plus simple de procéder à la détermination d'un tel gradient consiste à déplacer une résonance d'une réaction $(p, \gamma)$ ou $(p, \alpha\gamma)$ à l'intérieur de l'échantillon en détectant les photons $\gamma$ prompts émis.

L'intérêt de ces méthodes d'observation directe a été confirmé par la comparaison à l'analyse par activation avec des deutons de 1 MeV. Les sensibilités de cette méthode pour les dosages du carbone et de l'azote ne sont pas meilleures que celles présentées par les méthodes d'observation directe ; par contre, la durée de l'analyse est augmentée par la nécessité de suivre la décroissance du radioisotope formé et les risques d'interférences sont importants.

## LEGENDES DES FIGURES

Figure 1 - Dispositif d'irradiation.

Figure 2 - Evolution de l'intensité apparente du faisceau mesurée sur une cible de graphite en fonction de la tension appliquée pour des protons de 1 MeV.

Figure 3 - Evolution de l'intensité apparente du faisceau mesurée sur des cibles de graphite, d'aluminium et de platine en fonction de la tension appliquée pour des protons de 500 KeV.

Figure 4 - Schémas des niveaux d'énergie pour les réactions $^{7}Li\ (p, \gamma)\ ^{8}Be$ et $^{19}F\ (p, \alpha\ \gamma)\ ^{16}O$ .

Figure 5 - Courbe de rendement d'émission photonique en cible épaisse de la réaction $^{7}Li\ (p, \gamma)\ ^{8}Be$. Les rendements sont exprimés en unités arbitraires. Energies des $\gamma$ détectés : de 14,75 à 18,15 MeV.

Figure 6 - Courbe de rendement d'émission photonique en cible épaisse de la réaction $^{9}Be\ (p, \gamma)\ ^{10}B$. Les rendements sont exprimés en unités arbitraires. Energie des $\gamma$ détectés : 7,5 MeV.

Figure 7 - Courbe de rendement d'émission photonique en cible épaisse de la réaction $^{11}B\ (p, \gamma)\ ^{12}C$. Les rendements sont exprimés en unités arbitraires. Energie des $\gamma$ détectés : 4,43 MeV.

Figure 8 - Courbe de rendement d'émission photonique en cible épaisse de la réaction $^{11}B\ (p, \gamma)\ ^{12}C$. Les rendements sont exprimés en unités arbitraires. Energies des $\gamma$ détectés : de 11,68 à 12,80 MeV.

Figure 9 - Courbe de rendement d'émission photonique en cible épaisse de la réaction $^{11}B\ (p, \gamma)\ ^{12}C$. Les rendements sont exprimés en unités arbitraires. Energies des $\gamma$ détectés : de 16,11 à 17,23 MeV.

Figure 10 - Courbe de rendement d'émission photonique en cible épaisse de la réaction $^{12}C\ (p, \gamma)\ ^{13}N$. Les rendements sont exprimés en unités arbitraires. Energie des $\gamma$ détectés : 2,36 MeV.

Figure 11 - Courbe de rendement d'émission photonique en cible épaisse de la réaction $^{13}C\ (p, \gamma)\ ^{14}N$. Les rendements sont exprimés en unités arbitraires. Energie des $\gamma$ détectés : 9,17 MeV.

Figure 12 - Courbe de rendement d'émission photonique en cible épaisse de la réaction $^{15}N\ (p, \alpha\ \gamma)\ ^{13}C$. Les rendements sont exprimés en unités arbitraires. Energie des $\gamma$ détectés : 4,43 MeV.

Figure 13 - Courbe de rendement d'émission photonique en cible épaisse de la réaction $^{19}F$ (p, $\alpha\,\gamma$) $^{16}O$. Les rendements sont exprimés en unités arbitraires. Energie des $\gamma$ détectés : 6,13 MeV.

Figure 14 - Rendements d'émission photonique en cible mince de la réaction $^{19}F$ (p, $\alpha\,\gamma$) $^{16}O$ entre 300 et 850 KeV exprimés en unités arbitraires. Energie des $\gamma$ détectés : 6,13 MeV.

Figure 15 - Rendements d'émission photonique en cible mince de la réaction $^{19}F$ (p, $\alpha\,\gamma$) $^{16}O$ entre 850 et 950 KeV et entre 1 300 et 1 500 KeV exprimés en unités arbitraires. Energie des $\gamma$ détectés : 6,13 MeV.

Figure 16 - Rendements d'émission photonique en cible mince de la réaction $^{19}F$ (p, $\alpha\,\gamma$) $^{16}O$ au voisinage de la résonance à 340 KeV exprimés en unités arbitraires. Energie des $\gamma$ détectés : 6,13 MeV.

Figure 17 - Rendements d'émission photonique en cible mince de la réaction $^{19}F$ (p, $\alpha\,\gamma$) $^{16}O$ dans le domaine d'énergie des protons de 800 à 1 000 KeV, exprimés en unités arbitraires. Energie des $\gamma$ détectés : 6,13 MeV.

Figure 18 - Rendements d'émission photonique en cible épaisse de la réaction $^{19}F$ (p, $\alpha\,\gamma$) $^{16}O$, entre 800 et 1 000 KeV, exprimés en unités arbitraires. Energie des $\gamma$ détectés : 6,13 MeV.

Figure 19 - Comparaison de la courbe de rendement pour la résonance à 873 KeV de la réaction $^{19}F\ (p, \alpha\ \gamma)\ ^{16}O$ exprimée en unités arbitraires à une fonction gaussienne de largeur à mi-hauteur égale à 5 KeV.

Figure 20 - Distribution $f\ (E_o, \Delta, x)$ de la perte d'énergie $\Delta$ exprimée en KeV pour des protons de 873 KeV traversant une cible de fer d'épaisseur correspondant à une perte d'énergie moyenne de 5 KeV.

Figure 21 - Taux de comptage des rayons $\gamma$ exprimés en unités arbitraires en fonction de l'énergie d'irradiation au voisinage de la résonance à 873 KeV de la réaction $^{19}F\ (p, \alpha\ \gamma)\ ^{16}O$, supposée de forme gaussienne, pour des distributions de fluor uniformes correspondant à des teneurs globales identiques et réparties sur des profondeurs équivalentes à une perte d'énergie de 1, 5, 10, 20 et 40 KeV.

Figure 22 - Taux de comptage des rayons $\gamma$ exprimés en unités arbitraires en fonction de l'énergie d'irradiation au voisinage de la résonance à 873 KeV supposée de forme gaussienne, pour des distributions de fluor linéaires correspondant à des teneurs globales identiques et réparties sur des profondeurs équivalentes à une perte d'énergie de 1, 5, 10, 20 et 40 KeV.

Figure 23 - Section efficace moyenne de la réaction $^{19}F\ (p, \alpha\ \gamma)\ ^{16}O$ sur des intervalles de 5 KeV, en fonction de l'énergie des protons dans le domaine analytique de la résonance à 873 KeV, en unités arbitraires.

Figure 24 - Rendements d'émission photonique en cible mince de la réaction $^{7}Li\ (p, \gamma)\ ^{8}Be$, au voisinage de la résonance à 441 KeV, exprimés en unités arbitraires, pour une cible de LiF de 3 $\mu g.cm^{-2}$ d'épaisseur. Energies des $\gamma$ détectés : 14,75 et 17,65 MeV.

Figure 25 - Rendements d'émission photonique en cible mince de la réaction $^{7}Li\ (p, \gamma)\ ^{8}Be$, entre 700 et 1 500 KeV, exprimés en unités arbitraires pour une cible de Li de 70 $\mu g.cm^{-2}$ d'épaisseur. Energies des $\gamma$ détectés : 15,25 et 18,15 MeV.

Figure 26 - Rendements d'émission photonique en cible épaisse de la réaction $^{7}Li\ (p, \gamma)\ ^{8}Be$, entre 400 et 650 KeV, exprimés en unités arbitraires, déterminés par irradiation de cibles de LiF et $Li_2CO_3$ et par intégration du rendement en cible mince . Energies des $\gamma$ détectés : 14,75 et 17,65 MeV.

Figure 27 - Spectre $\gamma$ du lithium.

Figure 28 - Spectre $\gamma$ du fluor et du lithium en échelle logarithmique observé en irradiant une cible épaisse de LiF avec des protons de 500 KeV.

Figure 29 - Rendements d'émission photonique en cible mince de la réaction $^{12}C\ (p, \gamma)\ ^{13}N$, au voisinage de la résonance à 459 KeV, exprimés en unités arbitraires, pour une cible de 14 $\mu g.cm^{-2}$ d'épaisseur. Energie des $\gamma$ détectés : 2,36 MeV.

Figure 30 - Rendements d'émission photonique en cible mince de la réaction $^{13}C\ (p, \gamma)\ ^{14}N$ au voisinage de la résonance à 1 748 KeV, exprimés en unités arbitraires, pour une cible de 14 $\mu g.cm^{-2}$ d'épaisseur. Energie des $\gamma$ détectés : 9,17 MeV.

Figure 31 - Contamination en carbone sous faisceau en fonction du temps d'irradiation, pour des cibles d'acier, de fer et de platine, déterminée par détection des $\gamma$ prompts issus de la réaction $^{12}C\ (p, \gamma)\ ^{13}N$. Le piège secondaire seul était rempli d'azote liquide.

Figure 32 - Schéma de l'émission et de la détection des particules chargées.

Figure 33 - Influence des empilements sur la largeur à mi-hauteur du pic $\alpha$ correspondant à la réaction $^{7}Li\ (p, \alpha_o)\ ^{4}He$, en fonction de l'énergie des protons bombardant une cible mince de LiF déposée sur un support de cuivre. L'écran d'aluminium utilisé arrête les protons de 475 KeV, c'est-à-dire les projectiles incidents de 500 KeV rétrodiffusés à 150° par le cuivre.

Figure 34 - Fonction d'excitation de la réaction $^{19}F\ (p, \alpha_o)\ ^{16}O$, dans le domaine d'énergie de protons de 500 KeV à 1 850 KeV déterminée avec une cible de LiF de 6 $\mu g.cm^{-2}$ d'épaisseur.

Figure 35 - Fonction d'excitation de la réaction $^{7}Li\ (p, \alpha_o)\ ^{4}He$ dans le domaine d'énergie de protons de 150 KeV à 1 850 KeV, déterminée avec une cible de LiF de 6 $\mu g.cm^{-2}$ d'épaisseur.

Figure 36 - Tenue de deux cibles de LiF de 6 $\mu g.cm^{-2}$ d'épaisseur et de deux cibles de LiF de 14 $\mu g.cm^{-2}$ d'épaisseur sous un faisceau de protons de 1 300 KeV, de densité égale à 100 $nA.mm^{-2}$ mesurée en détectant les particules $\alpha$ issues de la réaction $^{7}Li\ (p, \alpha_o)\ ^{4}He$.

Figure 37 - Fonctions d'excitation des réactions $^{14}N\ (d, \alpha_o)\ ^{12}C$, $^{14}N\ (d, \alpha_1)\ ^{12}C$, et fonction d'excitation cumulée des réactions $^{14}N\ (d, p_1)\ ^{15}N$ et $^{14}N\ (d, p_2)\ ^{15}N$ dans le domaine d'énergie de deutons de 900 KeV à 1 200 KeV déterminées avec une cible de nitrure de niobium d'épaisseur égale à 1 100 Å.

Figure 38 - Reproductibilité des comptages des particules $\alpha_1$ et $p_1 + p_2$ issues des réactions $^{14}N\ (d, \alpha_1)\ ^{12}C$, $^{14}N\ (d, p_1)\ ^{15}N + ^{14}N\ (d, p_2)\ ^{15}N$ induites par des deutons de 1 MeV sur une cible de nitrure de niobium d'épaisseur égale à 2 600 Å.
La densité de courant du faisceau de deutons était égale à 5 $nA.mm^{-2}$.

Figure 39 - Fonction d'excitation de la réaction $^{12}C\ (d, p_o)\ ^{13}C$ dans le domaine d'énergie de deutons de 900 KeV à 1 300 KeV, déterminée avec une cible de carbone de 14 $\mu g.cm^{-2}$ d'épaisseur.

Figure 40 - Fonction d'excitation de la réaction $^{19}F\ (p, \alpha_o)\ ^{16}O$ dans le domaine d'énergie de protons de 1 000 KeV à 1 400 KeV déterminée avec une cible de LiF de 6 $\mu g.cm^{-2}$ d'épaisseur.

Figure 41 - Spectre de particules $\alpha$ observé en bombardant une cible mince de LiF avec des protons de 1 280 KeV.

Figure 42 - Résultats de l'analyse de fluor à la surface du fer par détection des $\gamma$ prompts. Teneurs exprimées en $\mu g.cm^{-2}$ pour le dépôt de fer et le substrat dans des tranches minces successives d'épaisseur équivalente à 5 KeV en perte d'énergie, soit 475 Å. Les barres horizontales correspondent à la résolution spatiale pour chaque tranche.

Figure 43 - Résultats de l'analyse du fluor à la surface du zircaloy par détection des $\gamma$ prompts. Teneurs exprimées en $\mu g.cm^{-2}$ dans des tranches minces successives d'épaisseur équivalente à 5 KeV en perte d'énergie, soit 775 Å sauf en ce qui concerne la première tranche superficielle qui a une épaisseur moitié. Les barres horizontales correspondent à la résolution spatiale pour chaque tranche.

Figure 44 - Résultats de l'analyse du fluor à la surface de l'alliage Al-Mg par détection des $\gamma$ prompts. Teneurs exprimées en $\mu g.cm^{-2}$ dans des tranches minces successives équivalentes à 5 KeV en perte d'énergie soit 1 000 Å, sauf en ce qui concerne la première tranche superficielle qui a une épaisseur moitié. Les barres horizontales correspondent à la résolution spatiale pour chaque tranche.

Figure 45 - Résultats de l'analyse du fluor à la surface du tantale oxydé par détection des $\gamma$ prompts. Teneurs exprimées en $\mu g.\,cm^{-2}$ dans des tranches minces successives équivalentes à 5 KeV en perte d'énergie soit 630 Å sauf en ce qui concerne la première tranche superficielle qui a une épaisseur moitié. Les barres horizontales correspondent à la résolution spatiale pour chaque tranche.

Figure 46 - Comparaison des taux de comptage expérimentaux et calculés dans le cas de l'analyse du fluor dans l'oxyde de tantale par détection des $\gamma$ prompts, exprimés en unités arbitraires, en fonction de l'énergie des protons.

Figure 47 - Spectres obtenus lors de l'irradiation de l'alliage Al-Mg : spectre des rayons $\gamma$ prompts émis lors d'un bombardement avec des protons de 873 KeV et spectres des rayons $\alpha$ émis lors de bombardement avec des protons de 1 355 KeV et 1 280 KeV.

Figure 48 - Résultats de l'analyse du lithium sous la surface d'un échantillon de verre par détection des $\gamma$ prompts et évolution de ces résultats après que la cible ait accumulé une charge de 10 000 $\mu C$.

Figure 49 - Résultats de l'analyse du lithium sous la surface d'un échantillon de verre par détection des $\gamma$ prompts et évolution de ces résultats après que la cible ait accumulé une charge de 2 000 $\mu$C puis de 3 500 $\mu$C.

Figure 50 - Variation du taux de comptage des photons $\gamma$ représentant l'évolution de la teneur en lithium d'une couche superficielle de l'échantillon de verre n° 2 en fonction de la charge accumulée sur la cible.

Figure 51 - Comparaison des spectres de particules $\alpha$ issues de la réaction $^{7}Li\ (p, \alpha_o)\ ^{4}He$ observés en bombardant avec des protons de 500 KeV l'échantillon de verre n° 2 et la cible mince de LiF. Les taux de comptage sont exprimés en unités arbitraires.

Figure 52 - Contamination en carbone sous faisceau en fonction du temps d'irradiation pour une cible de quartz et une cible mince de nitrure de niobium, déterminée par détection des protons issus de la réaction $^{12}C\ (d, p_o)\ ^{13}C$. Les pièges primaire et secondaire étaient remplis d'azote liquide.

Figure 53 - Spectre de particules chargées observé en irradiant une cible mince de carbonitrure de niobium sur substrat de quartz par des deutons de 1 MeV.

Figure 54 - Résultats de l'analyse du carbone sous la surface d'un échantillon d'acier par détection des $\gamma$ prompts de 2,36 MeV. Teneurs exprimées en % dans des tranches minces successives. Les barres horizontales correspondent à la résolution spatiale équivalente à la largeur à mi-hauteur de la résonance égale à 40 KeV soit 3 000 Å environ.

Figure 55 - Spectre $\gamma$ observé en bombardant un échantillon d'acier avec des protons de 460 KeV.

Remarque : Le pic du potassium 40 est un pic du bruit de fond provenant du potassium 40 contenu dans les matériaux (détecteur, chambre d'irradiation).

Figure 56 - Courbe de décroissance de l'activité d'un échantillon de nitrure de niobium contaminé en carbone après irradiation par des deutons de 1 MeV.

# BIBLIOGRAPHIE

1 - S. RUBIN, T.O. PASSELL, L.E. BAILEY
Chemical analysis of surfaces by nuclear methods.
Anal. Chem. 29 (1957), 736.

2 - M. PEISACH, D.O. POOLE
The use of semi-conductor detectors for surface analysis by elastic scattering of accelerated charged particles.
Proceedings Int. Conf. on Modern Trends in Activation Analysis.
College Station Texas U.S.A. (1965).

3 - O.U. ANDERS
Use of charged particles from a 2 MeV Van de Graaff accelerator for elemental surface analysis.
Anal. Chem. 38 (1966), 1442.

4 - F. LUTHEREAU, J. TOUSSET
Contribution à l'analyse chimique par diffusion élastique de particules chargées.
Bull. Soc. Chim. de France, 11 (1968), 4724.

5 - F. ABEL, G. AMSEL, M. BRUNEAUX, C. COHEN, B. MAUREL, S. RIGO, J. ROUSSEL
Nuclear microanalysis using MeV carbon ion back-scattering ; usefulness and applications.
Comptes Rendus Conf. Int. sur les Tendances Modernes de l'Analyse par Activation, Saclay, 2-6 Oct. 1972.
J. Radioanal. Chem., à paraître 1973.

6 - YU.A. DZHEMARD'YAN, G.I. MIKHAILOV, L.P. STARCHIK
Isotopic analysis of lithium and boron according to $\gamma$ quanta accompanying the nuclear reaction : $^{7}Li\ (\alpha, \alpha')\ ^{7}Li^{*}$, $^{10}B\ (\alpha, p)\ ^{13}C^{*}$.
Sov. Radiochem., 12 (1970), 757.

7 - J.F. CHEMIN, J. ROTURIER, B. SABOYA, G.Y. PETIT
Microanalysis of Si, S and Zn in Ga Sb by use of direct observation of (p, p' $\gamma$) reactions.
J. Radioanal. Chem., 12 (1972), 221.

8 - J.F. CHEMIN, J. ROTURIER, B. SABOYA, G.Y. PETIT
Microanalysis of Si and S in Ga Sb by direct observation of resonant nuclear reactions.
Nucl. Inst. Meth., 97 (1971), 211.

9 - G. DECONNINCK
Quantitative analysis by (p, X) and (p, p' $\gamma$) reactions at low energies.
J. Radioanal. Chem., 12 (1972), 157.

10 - F. BODARD, G. DEMORTIER, G. DECONNINCK
Dosage du sodium par réactions (p, $\gamma$) et (p, p' $\gamma$).
Rapport L.A.R.N. 705, Namur, Belgique (1971).

11 - G. DECONNINCK
Quantitative analysis by prompt (p, X) and (p, Y) reactions at low energy.
Rapport L.A.R.N. 714, Namur, Belgique (1972).

12 - G. DECONNINCK, G. DEMORTIER
Dosage d'échantillons métalliques par réactions nucléaires et atomiques promptes.
Rapport L.A.R.N. 725, Namur, Belgique (1972).

13 - G. DECONNINCK
Analyse de microquantités d'éléments traces dans des substances solides par bombardement d'ions.
Comptes Rendus du Colloque International du C.N.R.S. sur l'Analyse par Activation de microquantités d'éléments dans les matériaux minéraux et organiques de très haute pureté et les milieux biologiques. Saclay 2-6 Octobre 1972.
J. Radioanal. Chem., à paraître (1973).

14 - S. FIARMAN, G. SCHNEIER
Proton activation analysis for trace elements.
Environn. Sci. & Techno., 6 (1972), 79.

15 - PH. ALBERT
The use of reactions induced by accelerated protons, deuterons, helions and gamma photons in radioactivation analysis for the determination of oxygen, carbon and nitrogen in metals.
Proceedings Int. Conf. on Modern Trends in Activation Analysis. College Station, Texas U.S.A. (1961).

16 - I.L. MORGAN
Charged particle analysis.
Texas Nuclear Corp. Progress Report 615 (1966).

17 - K. WOHLLEBEN, E. SCHUSTER
Der totale Wirkungsquerschnitt der Reaktion $^{12}C$ (d, n) $^{13}N$ fur Deuteronen 0, 4 bis 3, 0 MeV.
Radiochim. Acta, 8 (1967), 78.

18 - K. WOHLLEBEN, E. SCHUSTER
Aktivierungsanalyse mit Deuteronen.
Radiochim. Acta, 12 (1968), 75.

19 - E. SCHUSTER, K. WOHLLEBEN
Der totale Wirkungsquerschnitt der Reaktion $^{27}Al$ (d, p) $^{28}Al$ Von 0, 6 bis 3, 2 MeV.
Int. J. Appl. Rad. Isot. 19 (1968), 471.

20 - N.S. CHEN
Activation analysis of carbon in high oxygen content materials.
Radiochem. Radioanal. Lett., 4 (1970), 375.

21 - H.L. ROOK, E.A. SCHWEIKERT
Time dependent charged particle activation analysis : an approach for studying trace element distributions.
Radiochem. Radioanal. Letters 3 (1970), 239.

22 - E. PRETORIUS, F. ODENDAAL, M. PEISACH
Deuteron activation analysis of geological samples.
J. Radioanal. Chem., 12 (1972), 139.

23 - J. LORENZEN, D. BRUNE, S. MALMSKOG
Depth distribution of light elements in heavy matrices with charged particles induced reactions.
Comptes Rendus Conf. Int. sur les Tendances Modernes de l'Analyse par Activation, Saclay 2-6 Octobre 1972.
J. Radioanal. Chem., à paraître (1973).

24 - D. BRUNE, J. LORENZEN, E. WITALS
Depth distribution of carbon in steel surfaces by means of charged particle activation analysis with an account of heat and diffusion effect in the sample.
AE Report 451 (1972).

25 - J.N. BARRANDON, Ph. ALBERT
Contribution au dosage de l'oxygène dans les pellicules superficielles par irradiation avec des tritons de 3 MeV.
Rev. Phys. Appl., 3 (1968), 111.

26 - E. MÖLLER, L. NILSSON, N. STARFELT
Microanalysis of light elements by means of (d, n) reactions.
Nucl. Inst. Meth., 50 (1967), 270.

27 - W.J. NAUDE, M. PEISACH, R. PRETORIUS, P.J. STREBEL
The determination of carbon, nitrogen and oxygen in gases bu neutron time of flight spectrometry.
J. Radioanal. Chem., 1 (1968), 231.

28 - T.B. PIERCE, P.F. PECK, W.M. HENRY
Determination of carbon in steels by measurements of the prompt $\gamma$ - radiation emitted during proton bombardment.
Nature, 204 (1964), 571.

29 - T.B. PIERCE, P.F. PECK, W.M. HENRY
The rapid determination of carbon in steels by measurement of the prompt radiation emitted during deuteron bombardment.
The Analyst, 90 (1965), 339.

30 - T.B. PIERCE, P.F. PECK, D.R.A. CUFF
Analytical applications of a 0,5 MeV Cockroft-Walton set based on the measurement of prompt γ-radiation.
The Analyst, 92 (1967), 143.

31 - E. MÖLLER, N. STARFELT
Microanalysis of fluorine in zircaloy by the use of the $^{19}F$ (p, α γ) $^{16}O$ reaction.
Nucl. Inst. Meth., 50 (1967), 225.

32 - J.M. BEWERS, F.C. FLACK
Determination of fluorine by prompt γ radiation from proton bombardment.
The Analyst, 94 (1969), 1.

33 - G.M. PADAWER
Proton microprobe analysis of the surface of stranded wire in the lunar module.
Nucl. Appl. Techn., 9 (1970), 856.

34 - N.A. GLUKHAREVA, YU.A. DZHEMARD'YAN, G.I. MIKHAILOV, L.P. STARCHIK
Determination of the concentration of carbon in surface layers of semi-conducting silicon.
Soviet Physics Semiconductors, 4 (1971), 1735.

35 - S.S. VASILIEV, G.I. MIKHAILOV, L.P. STARCHIK, L.V. KONANYKIN
Dosage du lithium d'après la réaction $^{7}Li$ (p, γ) $^{8}Be$.
En. Atom. URSS, 25 (1968), 328.

36 - N.S. SKAKUN, O.N. KHARK'OV
Etude de la distribution de l'oxygène dans les pellicules d'oxyde à l'aide de la réaction $^{18}O(p,\gamma)^{19}F$.
En. Atom. URSS, 27 (1969), 351.

37 - S.S. VASILIEV, G.I. MIKHAILOV, L.P. STARCHIK, L.V. KONANYKIN
Application of the reaction $^{11}B(p,\gamma)^{12}C$ for determination of boron.
Zavod. Lab., 35 (1969), 299.

38 - W.D. MACKINTOSH
Investigation of fluorine deposits on zircaloy surfaces by proton activation.
Nucl. Techno., 13 (1972), 65.

39 - E. RICCI
Determination of carbon-12, carbon-13 isotopic abundances and nitrogen/carbon ratios in biological substances by proton-reaction analysis.
Anal. Chem., 43 (1971), 1866.

40 - D. DIEUMEGARD
Microanalyse par réactions nucléaires des noyaux $F^{19}$, $Li^6$ et $Li^7$.
Application à l'étude de la contamination par le fluor de métaux et semi-conducteurs.
Thèse, Orsay (1971).

41 - G. DEMORTIER, F. BODARD
Quantitative analysis of phosphorus by $(p,\gamma)$ reactions.
J. Radioanal. Chem., 12 (1972), 209.

42 - L. PORTE, J.P. SANDINO, M. TALVAT, J.P. THOMAS, J. TOUSSET
Détermination non destructive du profil profond de répartition de traces de fluor. Applications à l'émail dentaire.
Comptes-Rendus Conf. Int. sur les Tendances Modernes de l'Analyse par Activation. Saclay, 2-6 Octobre 1972.
J. Radioanal. Chem., à paraître (1973).

43 - D. BRUNE, R. HELLBORG
Studies of the carbon content of steel and its depth distribution by means of proton activation analysis.
Anal. Chim. Acta, 52 (1972), 109.

44 - M. COHEN, L. PORTE, J.P. THOMAS, J. TOUSSET
Analyse de couches minces de verres chalcogénures par diffusion élastique de protons et mesure de $\gamma$ prompts.
Rapport LYCEN, 7254 (1972).

45 - T.B. PIERCE, P.F. PECK, W.M. HENRY
The rapid determination of carbon in steels by measurement of the prompt radiation emitted during deuteron bombardment.
The Analyst, 90 (1965), 339.

46 - M. CUYPERS, L. QUAGLIA, G. ROBAYE, P. DUMONT
Recherche sur la réaction $^{16}O$ (d, p) produite sur des couches minces d'oxygène à la surface des métaux.
Rapport EUR. 3896 d-f-e (1968).

47 - N.S. CHEN, J.H. FREMLIN
Determination of carbon and nitrogen by deuteron induced prompt gamma radiations.
Radiochem. Radioanal. Letters, 4 (1970), 365.

48 - D.J. MACEY, W.B. GILBOY
Determination of oxygen and nitrogen in gases by prompt γ ray measurement.
Nucl. Instr. Meth., 92 (1971), 501.

49 - M. PEISACH
Prompt γ-rays from triton induced reactions on oxygen and their use for analysis.
J. Radioanal. Chem., 12 (1972), 251.

50 - YU.A. DZHEMARD'YAN, G.I. MIKHAILOV, L.P. STARCHIK
Isotopic analysis of lithium and boron according to γ-quanta accompanying the nuclear reactions $^{7}Li\ (\alpha, \alpha')\ ^{7*}Li$, $^{10}B\ (\alpha, p)\ ^{13*}C$.
Sov. Radiochem., 12 (1970), 757.

51 - G. AMSEL, D. SAMUEL
The mechanism of anodic oxidation.
J. Phys. Chem. Sol., 23 (1962), 1707.

52 - G. AMSEL
Microanalyse par l'observation de réactions nucléaires ; applications à la physique du solide.
Rapport L.A.L. Orsay, 1053 (1963).

53 G. AMSEL, D. SAMUEL
Microanalysis of the stable isotopes of oxygen by means of nuclear reactions.
Anal. Chem. 39 (1967), 1689.

54 - G. AMSEL, G. BERANGER, B. DE GELAS, P. LACOMBE
Use of the nuclear reaction $O^{16}$ (d, p) $O^{17}$ to study oxygen diffusion in solids and its application to zirconium.
J. Appl. Phys., 39 (1968), 2246.

55 - G. AMSEL, D. DAVID
La microanalyse de l'azote par l'observation directe de réactions nucléaires. Application.
Rev. Phys. Appl., 4 (1969), 383.

56 - G. AMSEL, J.P. NADAI, E. D'ARTEMARE, D. DAVID, E. GIRARD, J. MOULIN
Microanalysis by the direct observation of nuclear reactions using a 2 MeV Van de Graaff.
Nucl. Inst. Meth., 92 (1971), 481.

57 - F. ABEL, G. AMSEL, E. D'ARTEMARE, M. BRUNEAUX, C. COHEN M. CROSET, D. DIEUMEGARD, B. MAUREL, C. ORTEGA, S. RIGO, J. SIEJKA.
Complementary use of microanalysis by the direct observation of nuclear reactions and of backscattering induced by charged particles.
Comptes Rendus Conf. Int. sur les Tendances Modernes de l'Analyse par Activation. Saclay, 2-6 Octobre 1972.
J. Radioanal. Chem., à paraître (1973).

58 - G. AMSEL, R. BOSSHARD, C. ZAJDE
Processing of detector signals at very high counting rates for precision pulse height analysis.
IEE Transactions on Nuclear Sciences NS-14, 1 (1967), 1.

59 - B. MAUREL, D. DIEUMEGARD, G. AMSEL
The microanalysis by nuclear reactions of $Li^6$, $Li^7$ and $F^{19}$ nuclei. Applications.
A paraître.

60 - G. AMSEL, D. DAVID, G. BERANGER, P. BOISOT
Applications métallurgiques des techniques de microanalyse par l'observation directe de réactions nucléaires.
Rev. Phys. Appl., 3 (1968), 373.

61 - G. AMSEL, C. CHERKI, J.P. NADAI, J. SIEJKA
Applications of the microanalysis of $O^{16}$ and $O^{18}$ by nuclear reactions to the study of anodic oxide films.
Proceed. Met . Electrochem. Soc., New York (Mai 1969), 20.

62 - G. AMSEL, C. CHERKI, M. CROSET, G. FEUILLADE, J.P. NADAI, C. ORTEGA, S. RIGO, J. SIEJKA
The use of the nuclear microanalysis of light elements in electrochemistry. Applications to anodic oxidation processes by direct determination of $O^{16}$ and $O^{18}$ tracing.
Collection Czechoslov. Chem. Commun., 36 (1971), 883.

63 - G. AMSEL
Nuclear microanalysis of light isotopes and the backscattering of MeV particles as a tool to study the growth of anodic films.
Proceed. Electrochem. Soc. Meet. Cleveland (1971), 219.

64 - G. AMSEL
Use of the nuclear microanalysis of light elements in solid state electrochemistry.
Physics of Electrolytes, 1 (1972), 883.

65 - G. AMSEL
Microanalysis of surface regions of solids by the direct observation of nuclear interactions at low energies. Applications.
Comptes Rendus du Colloque International du C.N.R.S. sur l'Analyse par Activation de microquantités d'éléments dans les matériaux minéraux et organiques de très haute pureté et les milieux biologiques. Saclay, 2-6 Octobre 1972.
J. Radioanal. Chem., à paraître (1973).

66 - M. HUEZ, L. QUAGLIA, G. WEBER
Fonction d'excitation de la réaction $^{12}C$ (d, $p_o$) $^{13}C$ entre 400 et 1 350 KeV. Distributions angulaires.
Nucl. Inst. Meth., 105 (1972), 197.

67 - J.N. BARRANDON, J.L. DEBRUN, M. CUYPERS, L. QUAGLIA, G. ROBAYE
Utilisation des deutons de 630 KeV pour la détermination simultanée du carbone et de l'oxygène présents à la surface d'échantillons métalliques.
C.R. Acad. Sc. Paris, 267 (1968), 1306.

68 - J.N. BARRANDON
Sur l'utilisation des tritons et des protons de faible énergie pour le dosage du carbone, de l'oxygène et du fluor à la surface des métaux.
Thèse, Orsay (1970).

69 J.N. BARRANDON, R. SELTZ
Dosage du fluor à la surface d'échantillons métalliques par la réaction $^{19}F$ (p, $\alpha_o$) $^{16}O$.
C.R. Acad. Sc. Paris, 268 (1969), 1852.

70 - J.N. BARRANDON, L. QUAGLIA, J.L. DEBRUN
Utilisation des deutons et des tritons de faibles énergies pour le dosage du carbone et de l'oxygène présents à la surface d'échantillons métalliques.
J. Radioanal. Chem., 4 (1970), 115.

71 - L. QUAGLIA, G. ROBAYE, M. CUYPERS, J.N. BARRANDON
Analyse par réaction nucléaire de l'oxygène et du carbone en couche mince à la surface des métaux.
Nucl. Inst. Meth., 68 (1969), 315.

72 - L. QUAGLIA, G. WEBER
Sur la nécessité d'une étude préalable du comportement des cibles sous faisceau en vue de doser en surface par réaction nucléaire.
Radiochem. Radioanal. Letters, 4 (1970), 89.

73 - G. WEBER, L. QUAGLIA
Evolution de la teneur en oxygène lors de son dosage en surface par réaction nucléaire.
Nucl. Inst. Meth., 94 (1971), 165.

74 - L. QUAGLIA, G. WEBER, M. CUYPERS
Dosage de l'oxygène en surface du silicium par réaction nucléaire.
Int. J. Appl. Rad. Isot., 22 (1971), 449.

75 - L. QUAGLIA, G. WEBER
Etude du comportement du carbone superficiel lors de son dosage par réaction nucléaire.
Bull. Soc. Roy. Sc. de Liège, 1 (1971), 54.

76 - L. QUAGLIA, G. WEBER
Application de la méthode de dosage en surface à l'aide de réactions nucléaires pour l'évaluation de l'interférence surface-masse.
Comptes Rendus du Colloque International du C.N.R.S. sur l'Analyse par Activation de microquantités d'éléments dans les matériaux minéraux et organiques de très haute pureté et les milieux biologiques. Saclay, 2-6 Octobre 1972.
J. Radioanal. Chem. à paraître (1973).

77 - G. WEBER, L. QUAGLIA
Oxygen, carbon and nitrogen determination by means of nuclear reactions.
J. Radioanal. Chem., 12 (1972), 323.

78 - E. LIGEON, A. BONTEMPS, J. FONTENILLE, G. GUERNET
Utilisation des réactions nucléaires pour doser les impuretés implantées ou diffusées dans un semi-conducteur.
C.E.A. CONF, 1520 (1970).

79 - E. LIGEON, J. FONTENILLE, A. BONTEMPS, P. CONTAMIN
Application de la réaction $^{18}O$ (p, $\alpha$) $^{15}N$ à l'étude de l'auto-diffusion de l'oxygène dans le dioxyde d'uranium.
Rapport C.E.A. R-4095 (1970).

80 - A. BONTEMPS, E. LIGEON
Analyse du bore et de l'oxygène par réactions nucléaires.
Note C.E.A. N-1492 (1971).

81 - E. LIGEON, A. BONTEMPS
Nuclear reaction analysis of boron and oxygen in silicon.
C.E.A. CONF-1853 (1971).

82 - A. BONTEMPS, J. MONNIER, M. BRUEL
Microanalyse par réactions nucléaires. Application aux semi-conducteurs.
C.E.A. CONF-1852 (1971).

83 - E. LIGEON, M. BRUEL, A. BONTEMPS, G. CHAMBERT, J. MONNIER
Analyse du phosphore dans le silicium par réactions nucléaires.
Comptes Rendus Conf. Int. sur les Tendances Modernes de l'Analyse par Activation. Saclay, 2-6 Octobre 1972.
J. Radioanal. Chem, à paraître (1973).

84 - M. BRUEL, M. BOISSIER, E. LIGEON
Analyse de traces par utilisation simultanée d'un abraseur ionique et des techniques de réactions nucléaires.
Comptes Rendus Colloque International du C.N.R.S. sur l'Analyse par Activation de microquantités d'éléments dans les matériaux minéraux et organiques de très haute pureté et les milieux biologiques. Saclay, 2-6 Octobre 1972.
J. Radioanal. Chem., à paraître (1973).

85 - J.P. GARREC, E. LIGEON, A. BONTEMPS, R. BLIGNY, A. FOURCY
Localisation exacte du fluor le long d'aiguilles d'Abies Alba par microanalyse au moyen de protons.
Comptes Rendus Colloque International du C.N.R.S. sur l'Analyse par Activation de micro-quantités d'éléments dans les matériaux minéraux et organiques de très haute pureté et les milieux biologiques. Saclay, 2-6 Octobre 1972.
J. Radioanal. Chem., à paraître (1973).

86 - C. OLIVER, M. PEISACH
The determination of boron-10 by prompt proton spectrometry.
J. Radioanal. Chem., 12 (1972), 313.

87 - R. PRETORIUS, P. COETZEC
Isotopic analysis of lithium by prompt alpha measurement during deuteron irradiation.
J. Radioanal. Chem., 12 (1972), 301.

88 - R. PRETORIUS, P. COETZEC, M. PEISACH
The elemental and isotopic determination of lithium by the coincidence measurement of complementary particles.
Comptes Rendus Conf. Int. sur les Tendances Modernes de l'Analyse par Activation. Saclay, 2-6 Octobre 1972.
Radioanal. Chem., à paraître (1973).

89 - M. PEISACH, R. PRETORIUS
Analysis of glass by simultaneous spectrometry of scattered alpha particles and prompt protons.
Comptes Rendus Conf. Int. sur les Tendances Modernes de l'Analyse par Activation. Saclay, 2-6 Octobre 1972.
J. Radioanal. Chem., à paraître (1973).

90 - J.M. CALVERT, D.G. LEES, D.J. DERRY, D. BARNES
These use of charged particle bombardment for stuying oxygen self-diffusion in oxides.
J. Radioanal. Chem., 12 (1972), 271.

91 - D. GRAMBOLE, F. BALDEWEG, K. BECKERT, R. KLABES, C. SCHNEIDEREIT
Untersuchung der Reaktion $^{16}O$ (d, p) $^{17}O$ und $^{16}O$ (d, $\alpha$) $^{14}N$ bei Deuteronenergien von 0, 9 bis 20 MeV.
Rapport ZFK-212 (1971), 1.

92 - E.A. WOLICKI, A.R. KNUDSON
A nuclear-detection methods for sulfur in thin films.
Int. J. Appl. Rad. Isot., 18 (1967), 429.

93 - C. OLIVIER, M. PEISACH
Determination of chronium on metal surfaces by prompt proton spectrometry.
J. Radioanal. Chem., 5 (1970), 391.

94 - C. OLIVIER, M. PEISACH
The determination of nickel on metal surfaces by prompt proton spectrometry.
J. South. Afr. Chem. Inst., XXIII (1970), 77.

95 - W.D. MACKINTOSH
Channeling in charged particle analysis.
Comptes Rendus Conf. Int. sur les Tendances Modernes de l'Analyse par Activation. Saclay, 2-6 Octobre 1972.
J. Radioanal. Chem., à paraître (1973).

96 - F. ABEL, G. AMSEL, M. BRUNEAUX, E. D'ARTEMARE
Canalisation des deutons dans le quartz.
J. Phys. Chem. Solids, 30 (1969), 687.

97 - L. ERIKSSON, J.A. DAVIES, J. DENHARTOG, H.J. MATZKE, J.L. WHITTON
Proton and alpha-particle channeling as a tool for locating foreign atoms in crystals.
Can. Nucl. Techno., 5 1966), 40.

98 - H.J. MATZKE, J.A. DAVIES
Location of inert gas atoms in KCl, $CaF_2$, and $UO_2$ crystals by $H^+$ and $He^{2+}$ "channeling" studies.
J. Appl. Phys., 38 (1967), 805.

99 - E. RICCI
Influence of channeling in conventional Helium-3 activation analysis.
The Analyst, 94 (1969), 435.

100 - O. MEYER, J. GYULAI, J.W. MAYER
Analysis of amorphous layers on silicon by back scattering and channeling effect measurements.
Surface Science, 22 (1970), 263.

101 - D.V. MORGAN
Rutherford scattering and channeling.
Surface Science, 32 (1972), 278.

102 - T.B. PIERCE
The examination of surfaces by scanning with charged particle beams.
Proc. Soc. Analyt. Chem., (1970), 60.

103 - T.B. PIERCE
Some microanalytical use of small-diameter charged-particle beams.
Comptes Rendus Colloque International du C.N.R.S. sur l'Analyse par Activation de micro-quantités d'éléments dans les matériaux minéraux et organiques de très haute pureté et les milieux biologiques. Saclay, 2-6 Octobre 1972.
J. Radioanal. Chem., à paraître (1973).

104 - M. LEFORT
La chimie nucléaire.
Dunod (1966).

105 - W.A. FOWLER, C.C. LAURITSEN, T. LAURITSEN
Gamma radiation from excited states of light nuclei.
Rev. Mod. Phys., 20 (1948), 236.

106 - R.O. BONDELID, J.W. BUTLER
An investigation of the phenomenological characteristics of $(p, \gamma)$ resonances.
N.R.L. Report 5897 (1963).

107 - S.M. SELTZER, M.J. BERGER
Energy-loss straggling of protons and mesons : tabulation of the Vavilov distribution.
NSA-NRC 1133 (1964), 187.

108 - D.J. SKYRME
The passage of charged particles through silicon.
Nucl. Inst. Meth., 57 (1967), 61.

109 - F. AJZENBERG SELOVE, T. LAURITSEN
Energy levels on light nuclei.
Nucl. Phys., 11 (1959), 1.

110 - J.W. BUTLER
Table of (p, $\gamma$) resonances.
NRL Report 5282 (1959), 1.

111 - J.B. MARION
Accelerator calibration energies.
Rev. Mod. Phys., 38 (1966), 660.

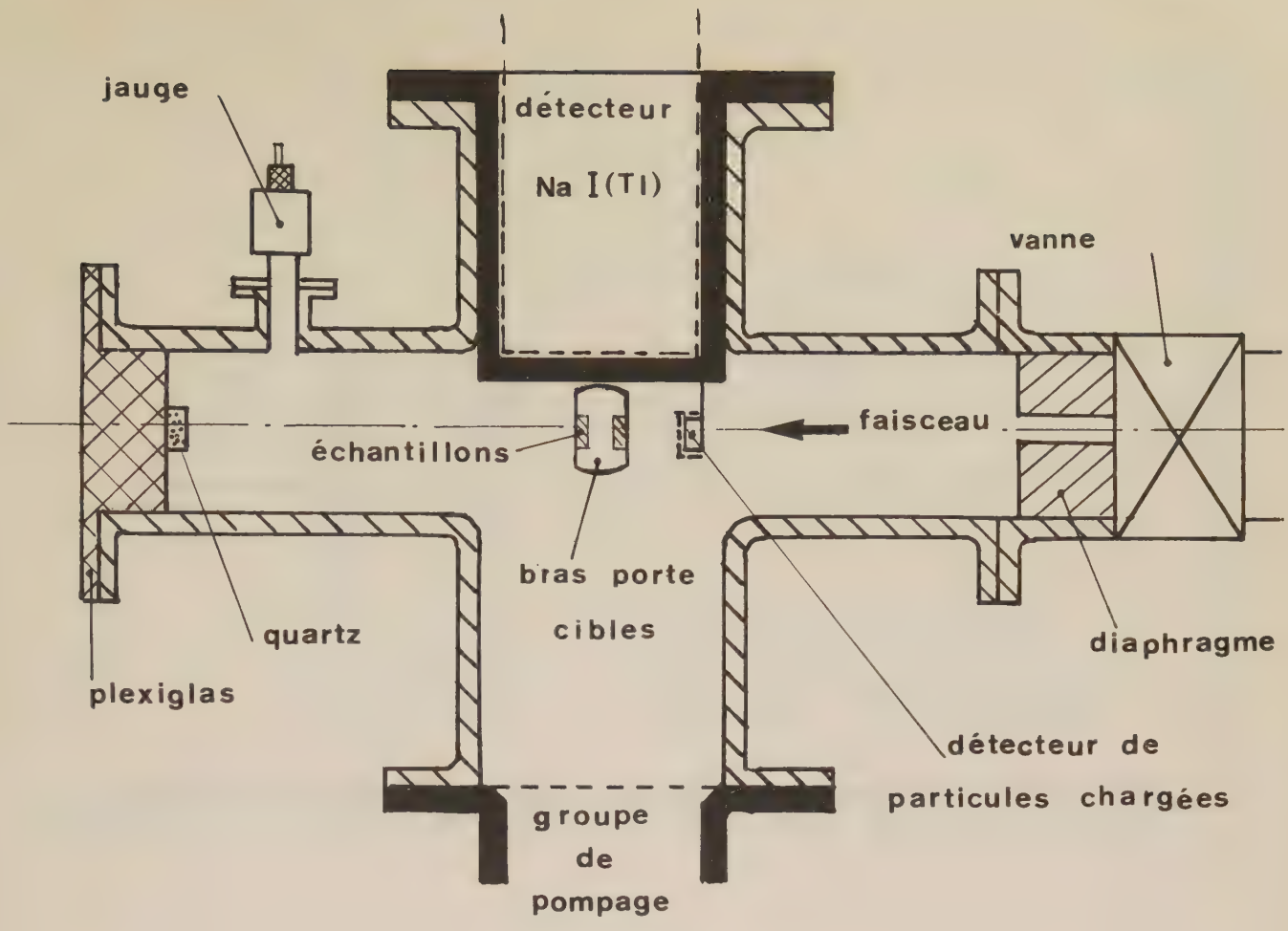
112 - C.F. WILLIAMSON, J.P. BOUJOT, J. PICARD
Tables of range and stopping power of chemical elements for charged particles of energy 0.05 to 500 MeV.
Rapport C.E.A. R-3042. (1966).

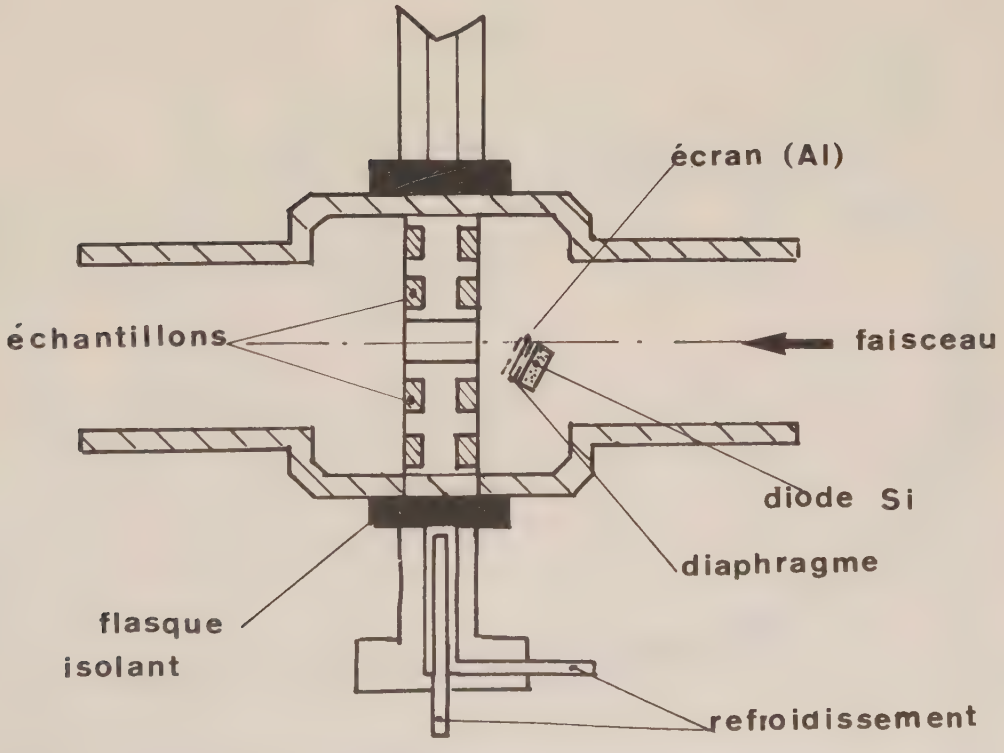
113 - D. DIEUMEGARD
Microanalyse par réactions nucléaires des noyaux $^{19}F$, $^{6}Li$ et $^{7}Li$. Application à la contamination par le fluor de métaux et semi-conducteurs.
Thèse, Orsay (Mai 1971).

114 - G.C. PHILLIPS
The long-range protons from the desintegration of carbon by deuterons and a study of the competing reactions.
Phys. Rev., 80 (1950), 164.

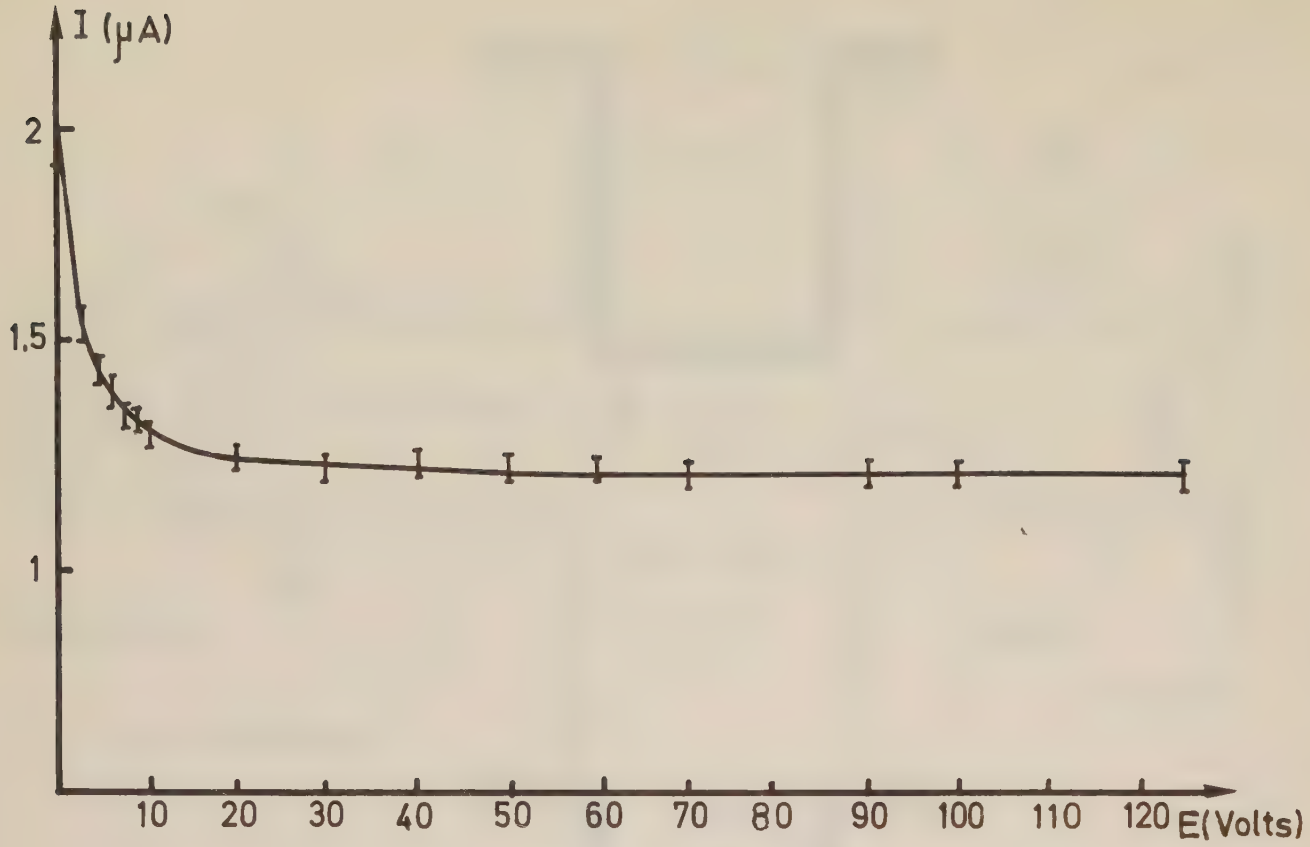
115 - E. KASHY, R.R. PERRY, J.R. RISSER
Excited states in $N^{14}$ from $C^{12}$ (d,d) $C^{12}$, $C^{12}$ (d, $p_o$) $C^{13}$, and $C^{12}$ (d,p) $C^{13*}$.
Phys. Rev., 117 (1960), 1289.

*Manuscrit reçu le 13 février 1974*

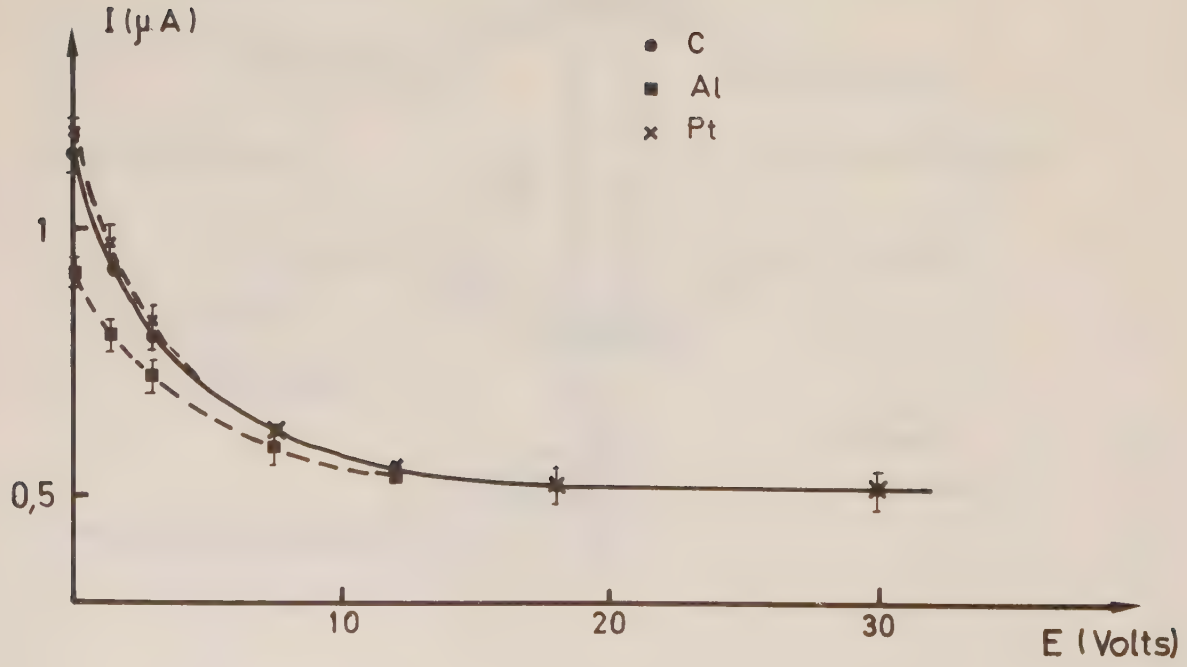

jauge
détecteur
Na I(Tl)
vanne
faisceau
échantillons
bras porte
cibles
quartz
plexiglas
diaphragme
détecteur de
particules chargées
groupe
de
pompage


écran (Al)
échantillons
faisceau
diode Si
diaphragme
flasque
isolant
refroidissement

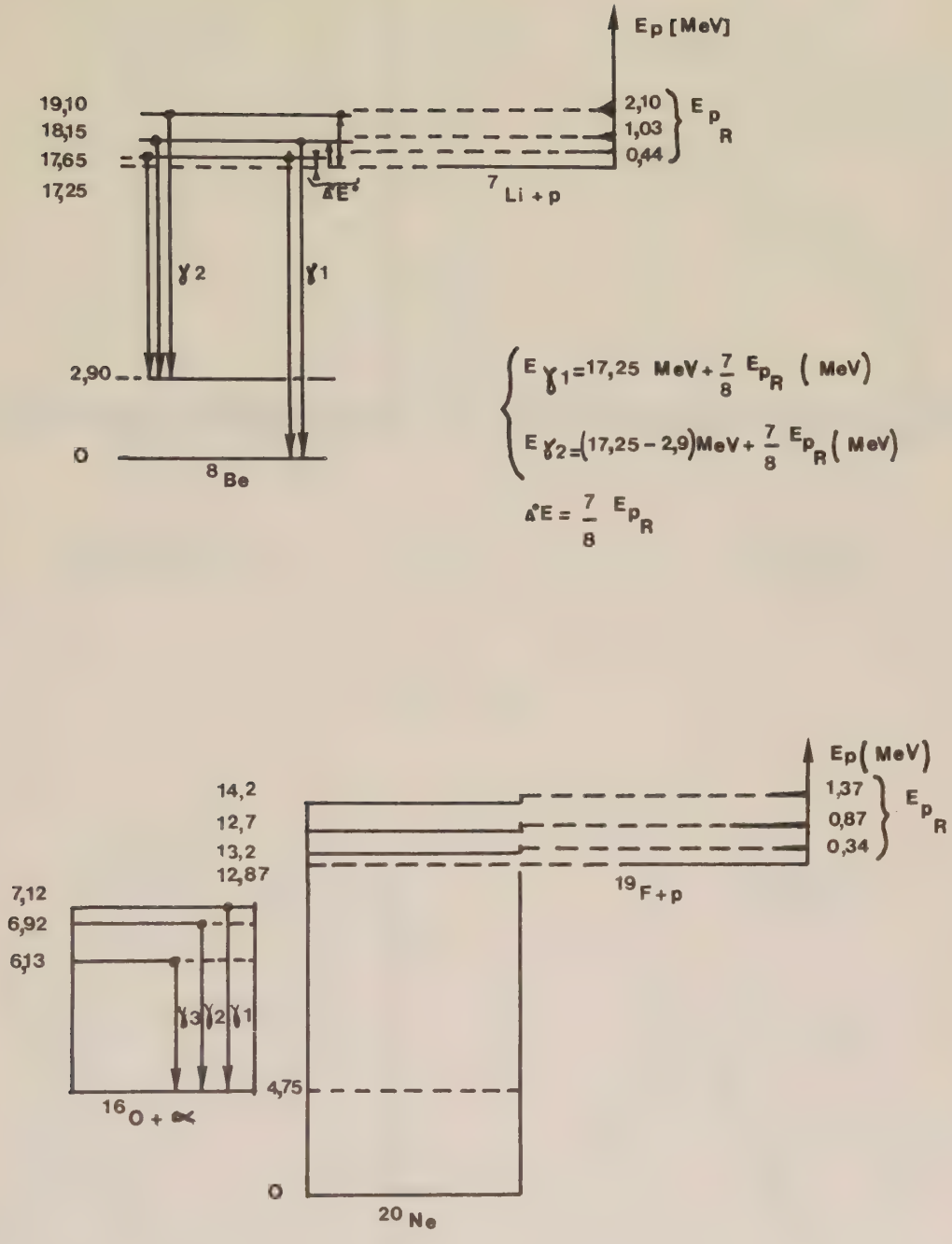
- Fig. 1 -


I (μA)
2
1.5
1
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
E(Volts)

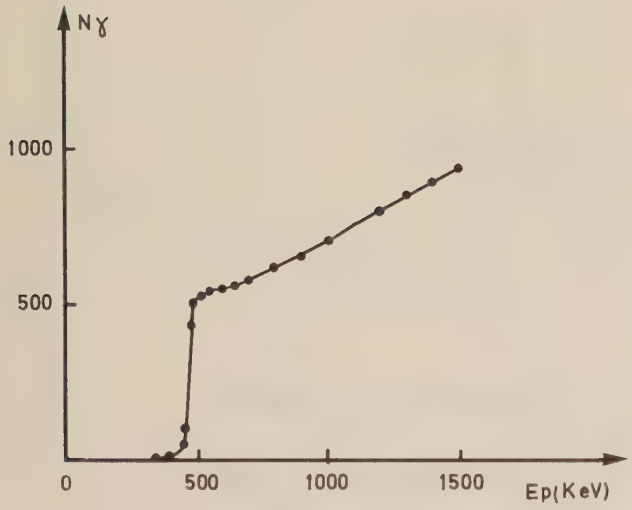
- Fig. 2 -


I(μA)
C
Al
Pt
1
0,5
10
20
30
E (Volts)

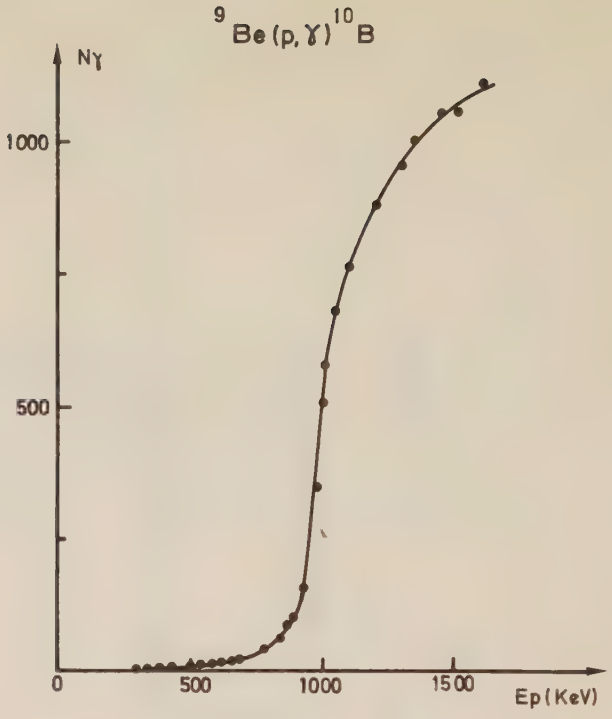
- Fig. 3 -


Ep [MeV]
19,10
18,15
17,65
17,25
2,10
1,03
0,44
E p R
7 Li + p
γ2
γ1
2,90
0
8 Be
E γ1 = 17,25 MeV + 7/8 E pR (MeV)
E γ2 = (17,25 − 2,9) MeV + 7/8 E pR (MeV)
ΔE = 7/8 E pR
Ep (MeV)
14,2
12,7
13,2
12,87
1,37
0,87
0,34
E p R
19 F + p
7,12
6,92
6,13
γ3 γ2 γ1
4,75
16 O + α
0
20 Ne

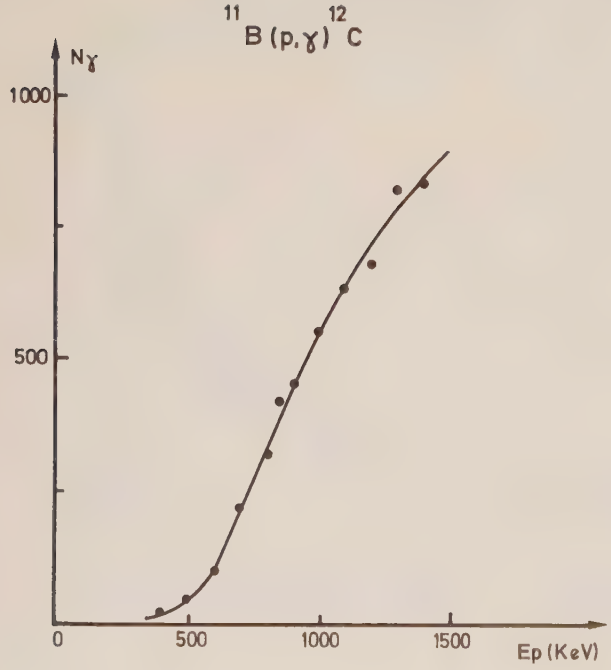
- Fig. 4 -



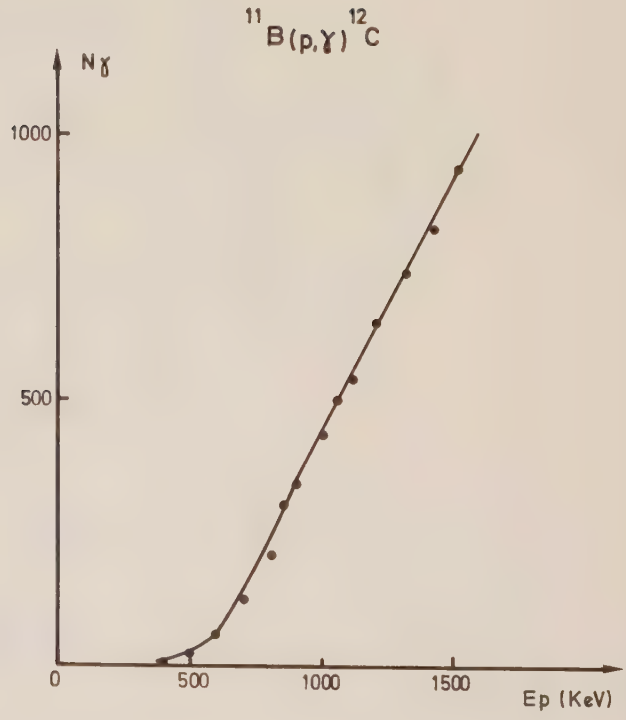

- Fig. 5 -



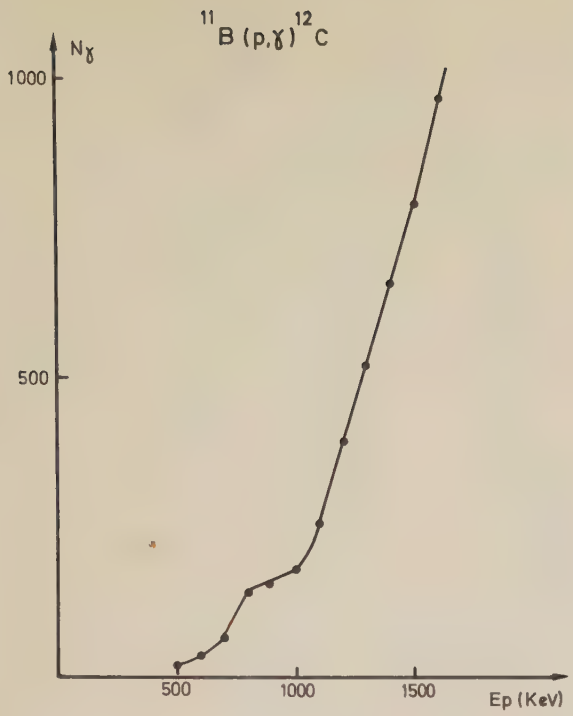

- Fig. 6 -



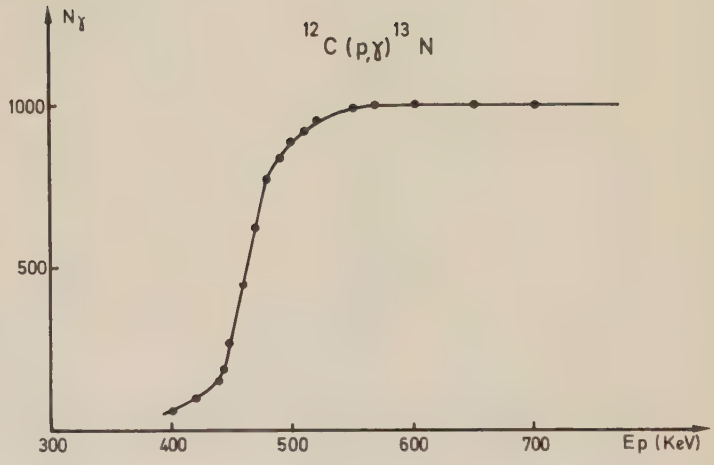

- Fig. 7 -



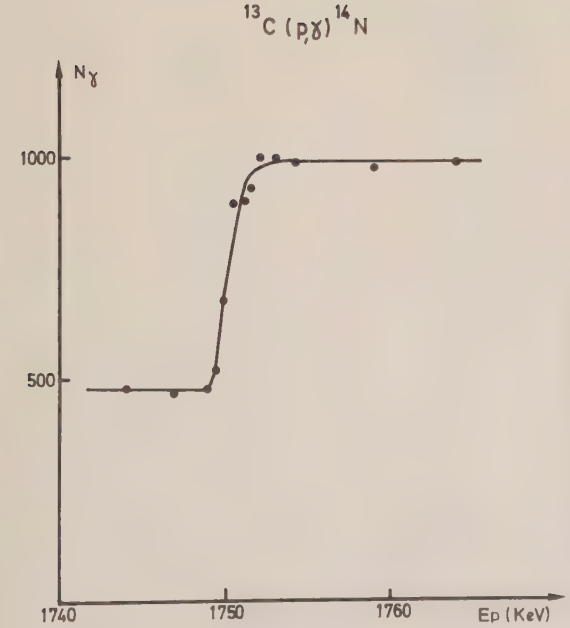

- Fig. 8 -



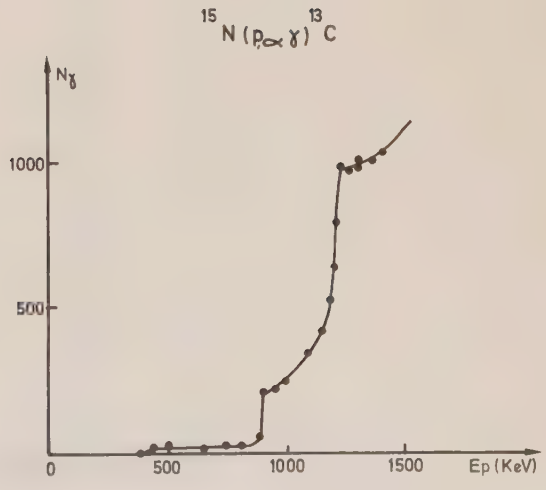

- Fig. 9 -



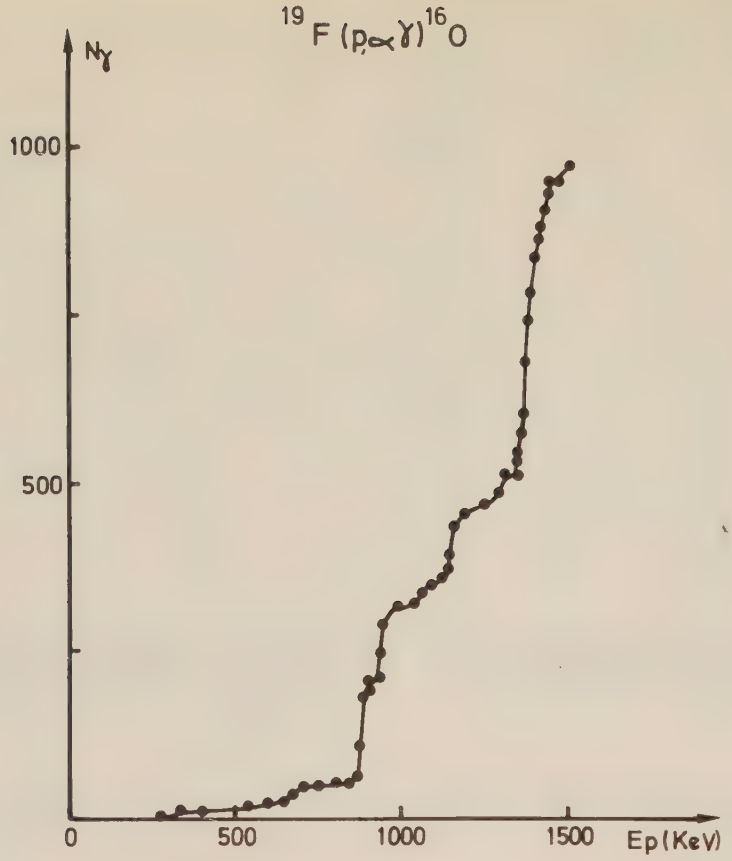

- Fig. 10 -



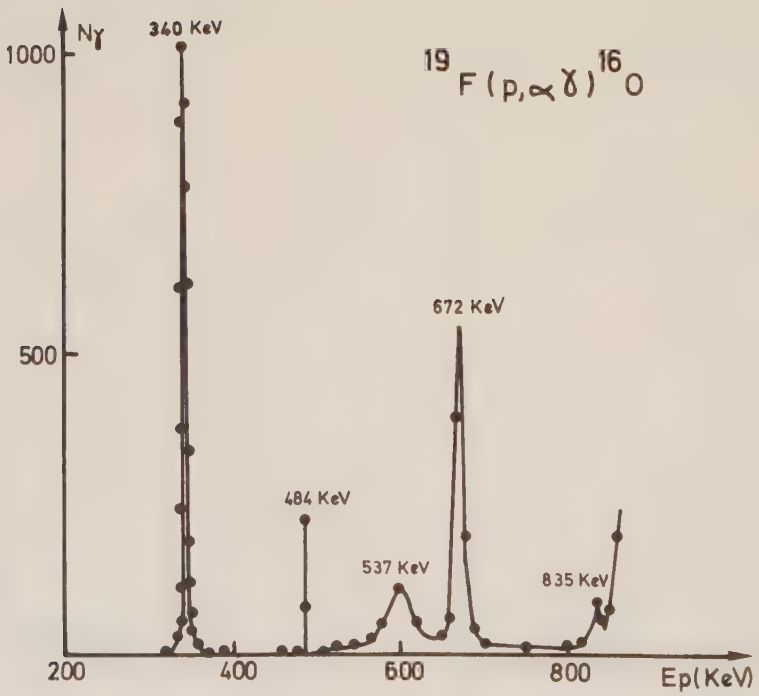

- Fig. 11 -



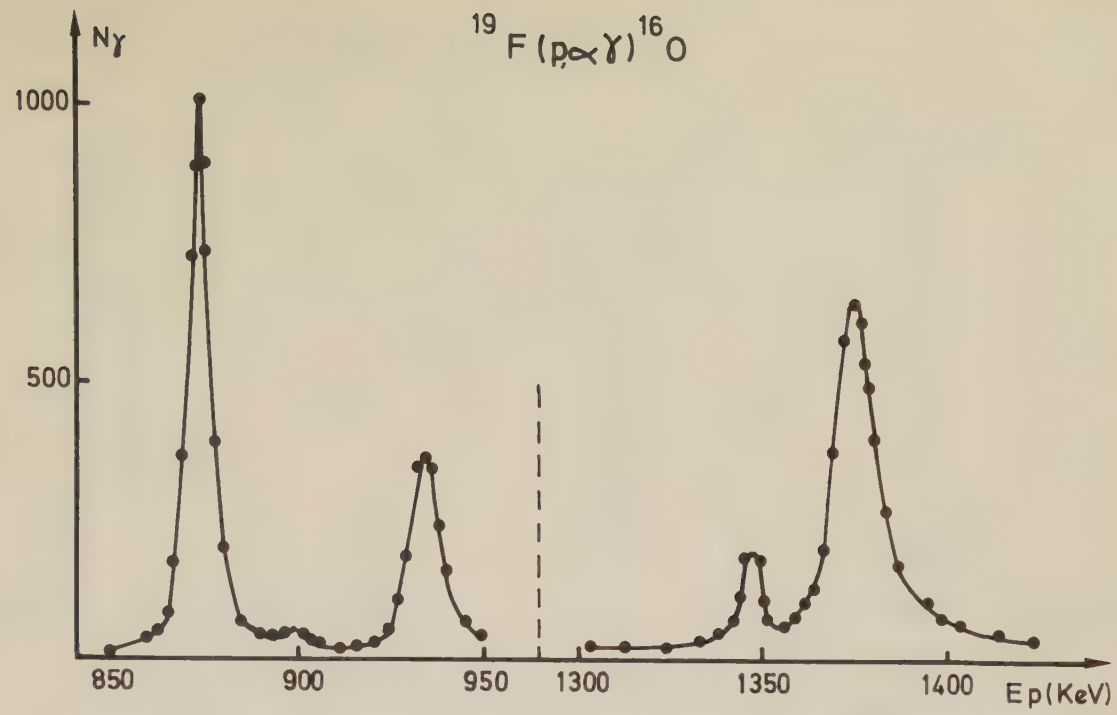

- Fig. 12 -


$^{19}F(p,\alpha\gamma)^{16}O$
Nγ
1000
500
0
500
1000
1500
Ep(KeV)

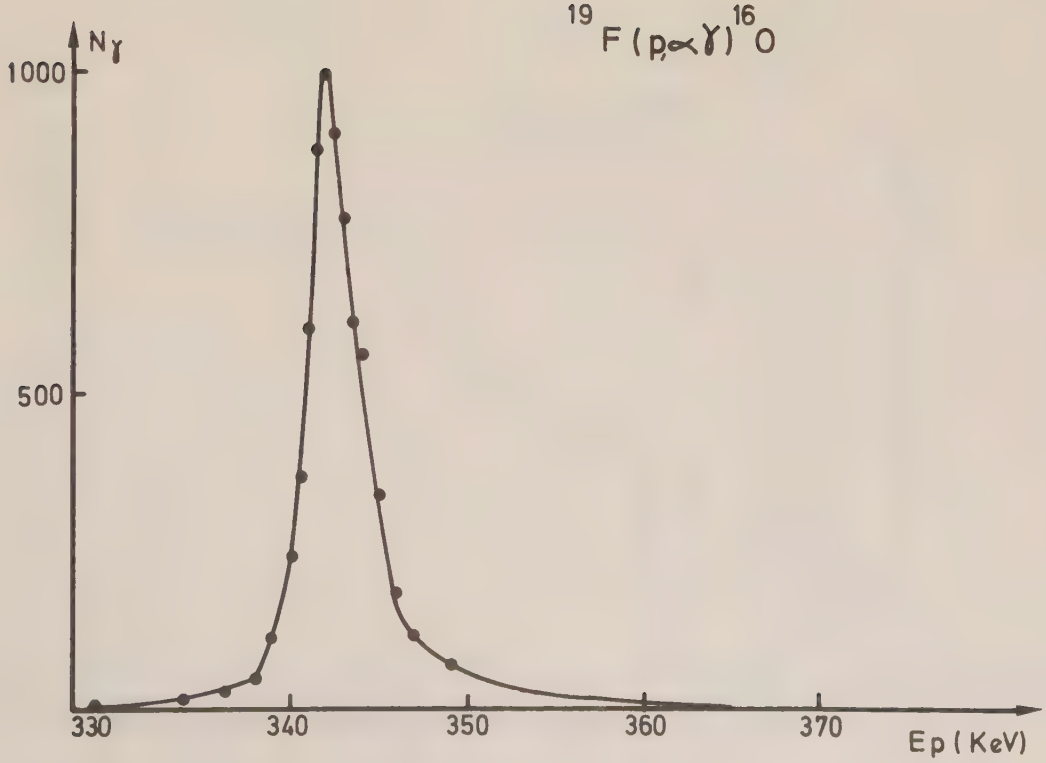
- Fig. 13 -


Nγ
1000
500
340 KeV
$^{19}F(p,\alpha\gamma)^{16}O$
672 KeV
484 KeV
537 KeV
835 KeV
200
400
600
800
Ep(KeV)

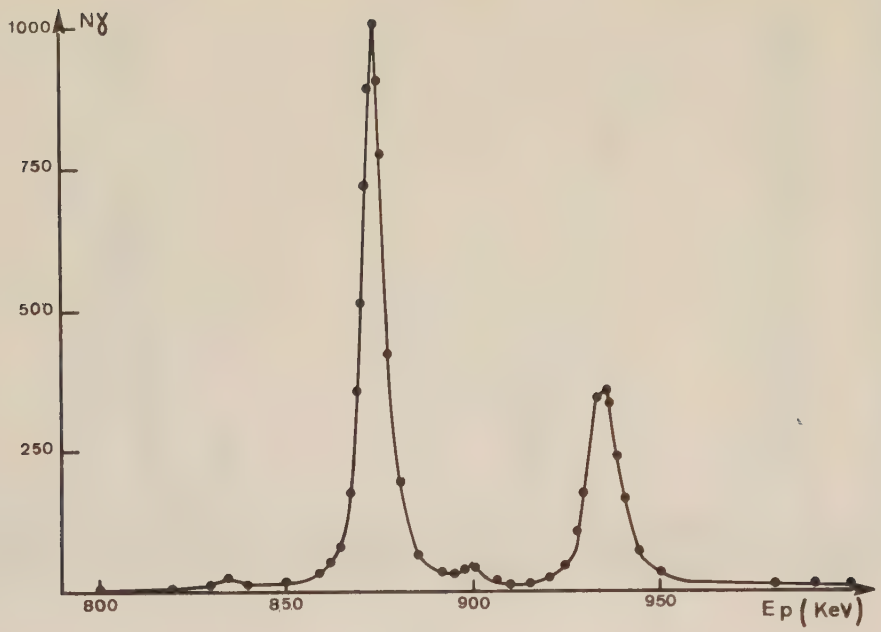
- Fig. 14 -


$^{19}F(p,\alpha\gamma)^{16}O$
Nγ
1000
500
850
900
950
1300
1350
1400
Ep(KeV)

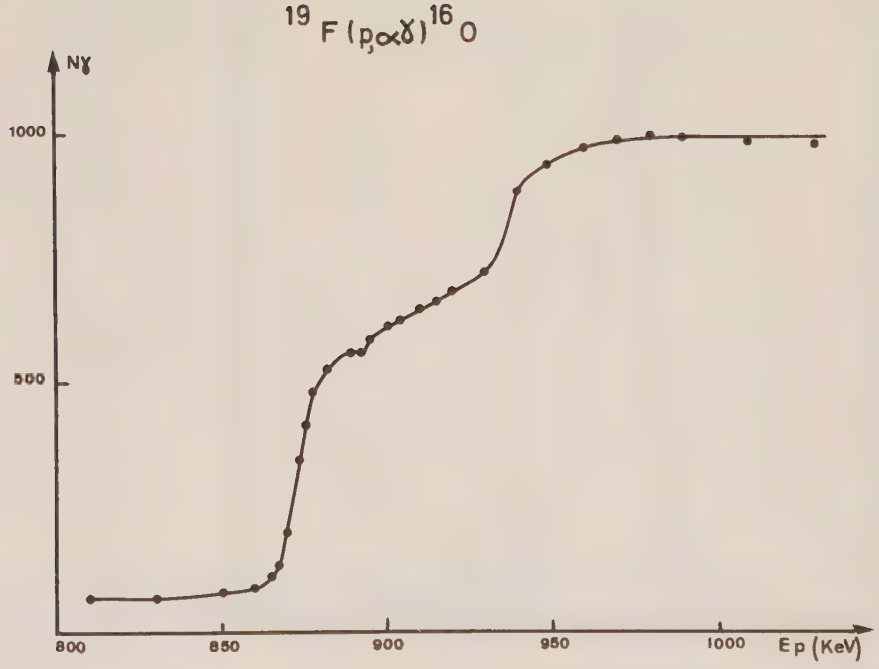
- Fig. 15 -


$^{19}F(p,\alpha\gamma)^{16}O$
Nγ
1000
500
330
340
350
360
370
Ep (KeV)

- Fig. 16 -


$^{19}F(p,\alpha\gamma)^{16}O$
1000
Nγ
750
500
250
800
850
900
950
Ep (KeV)

- Fig. 17 -


$^{19}F(p,\alpha\gamma)^{16}O$
Nγ
1000
500
800
850
900
950
1000
Ep (KeV)

- Fig. 18 -

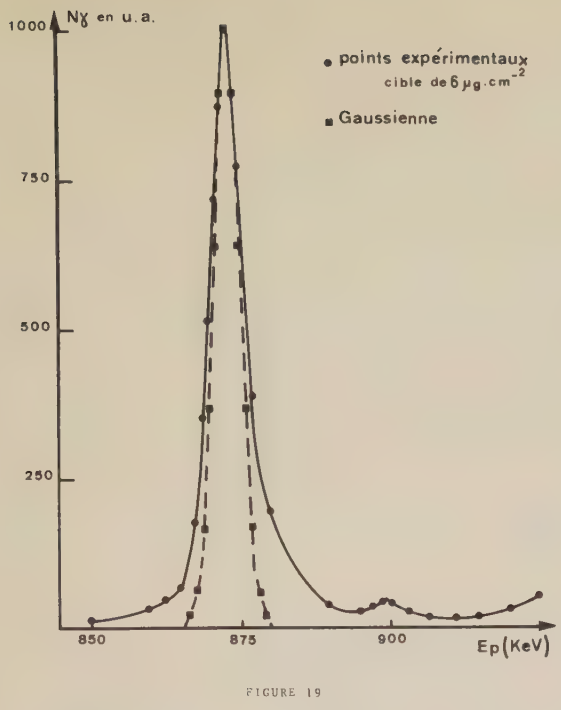
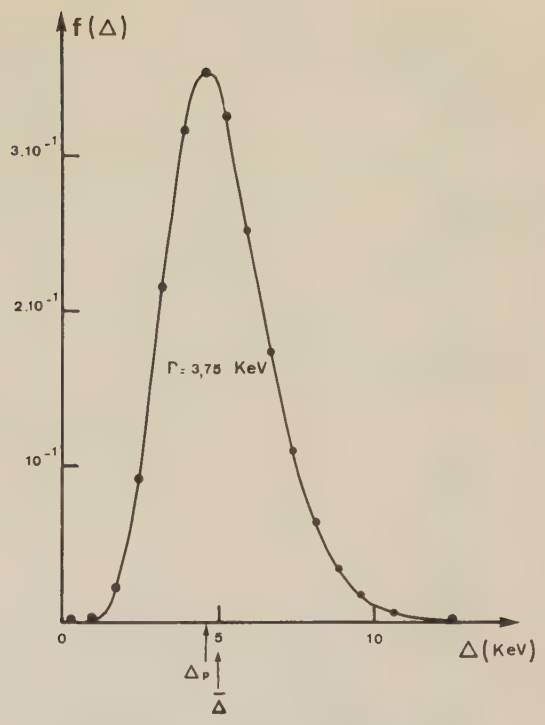
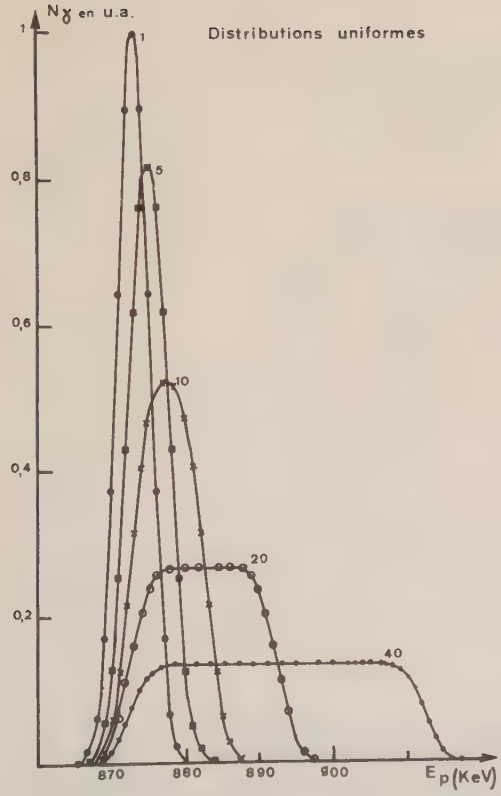



FIGURE 19

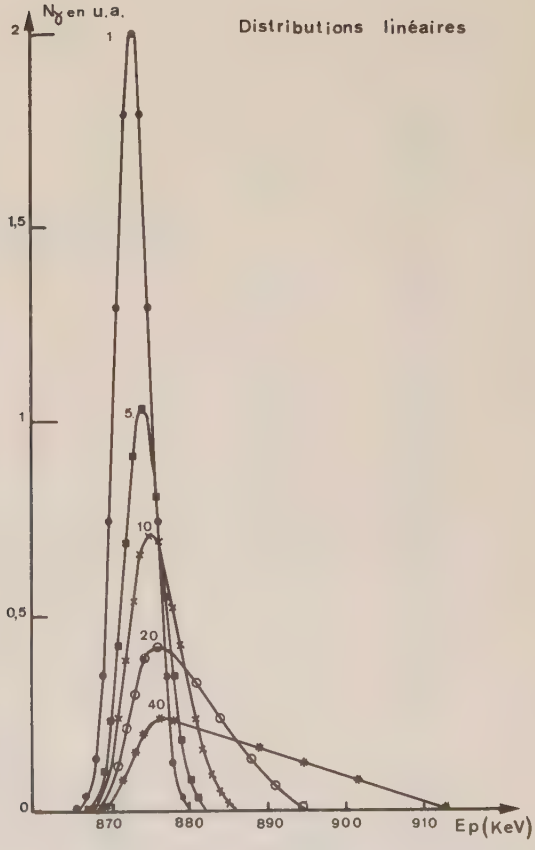
- Fig. 19 -



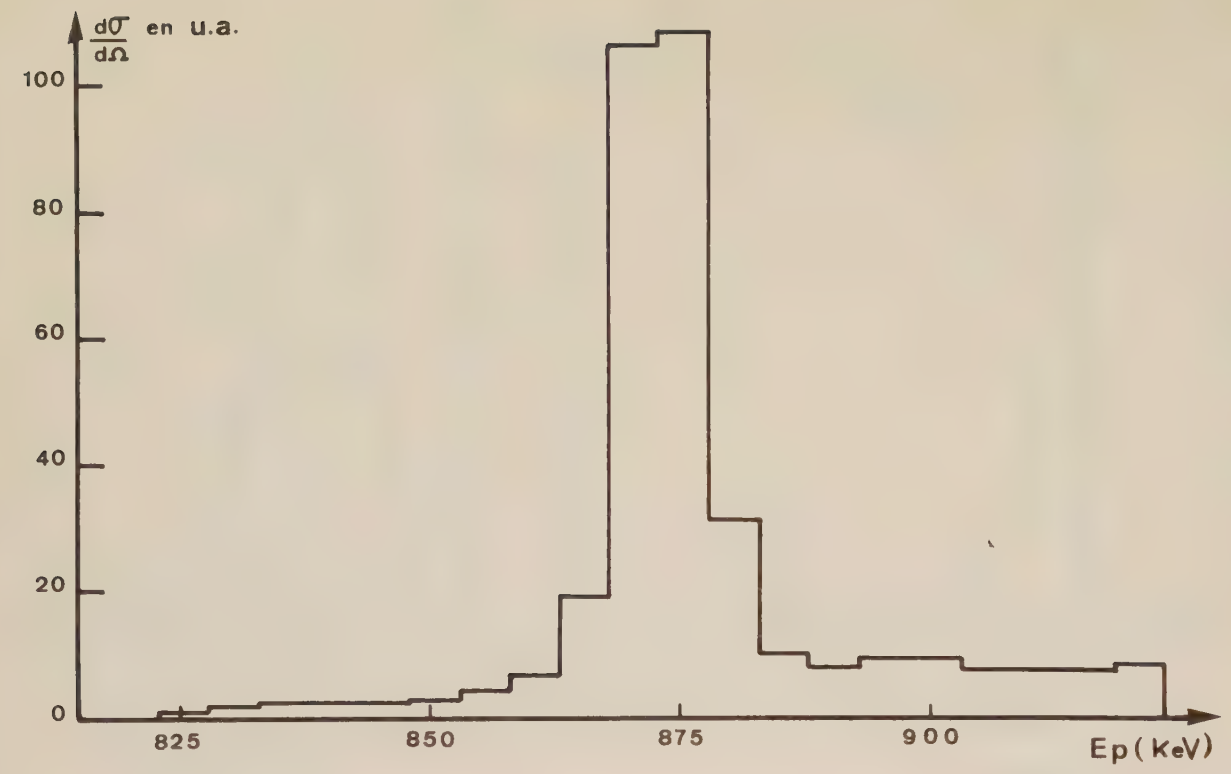

- Fig. 20 -



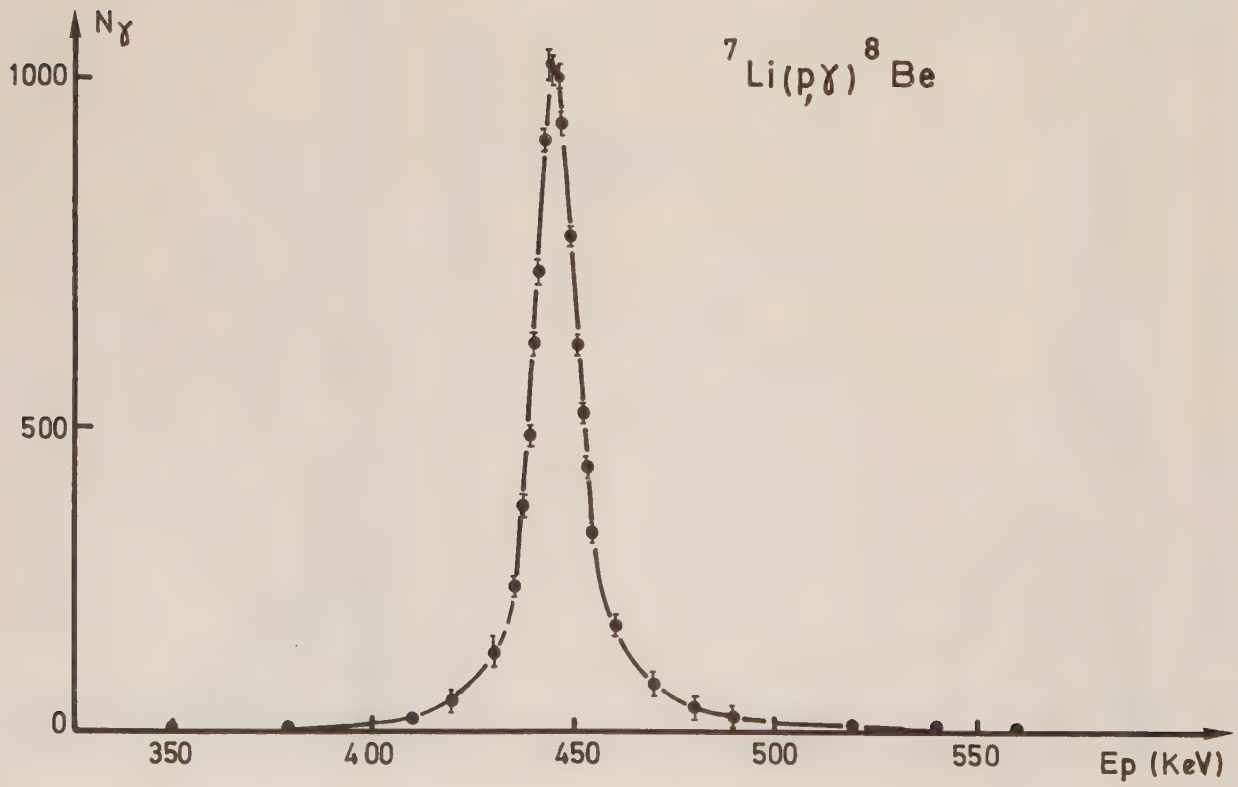

- Fig. 21 -



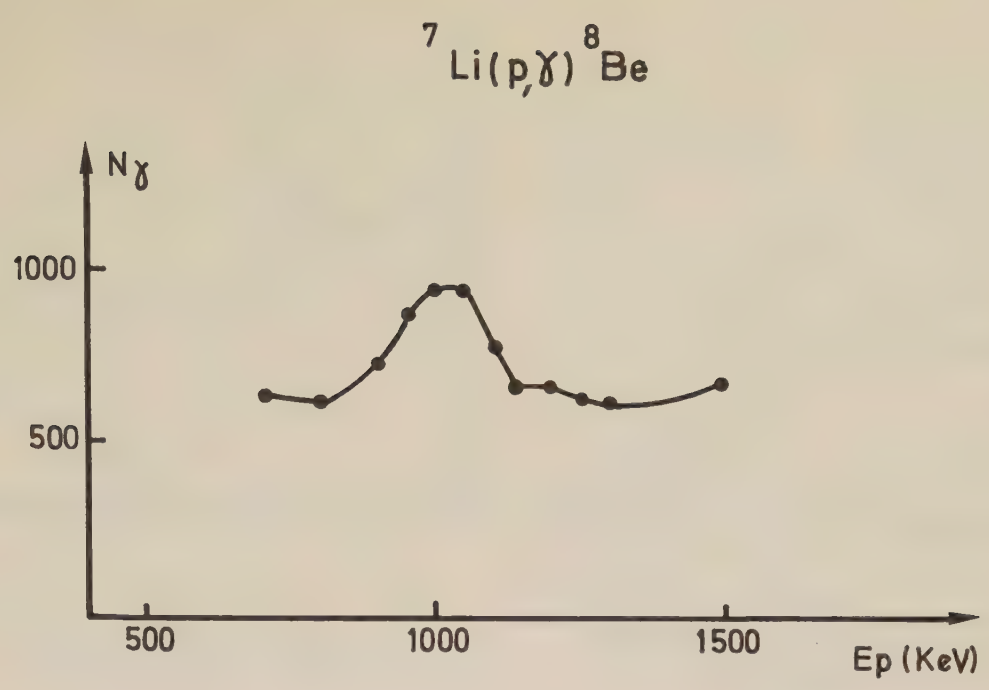

- Fig. 22 -


dσ/dΩ en u.a.
100
80
60
40
20
0
825
850
875
900
Ep (KeV)

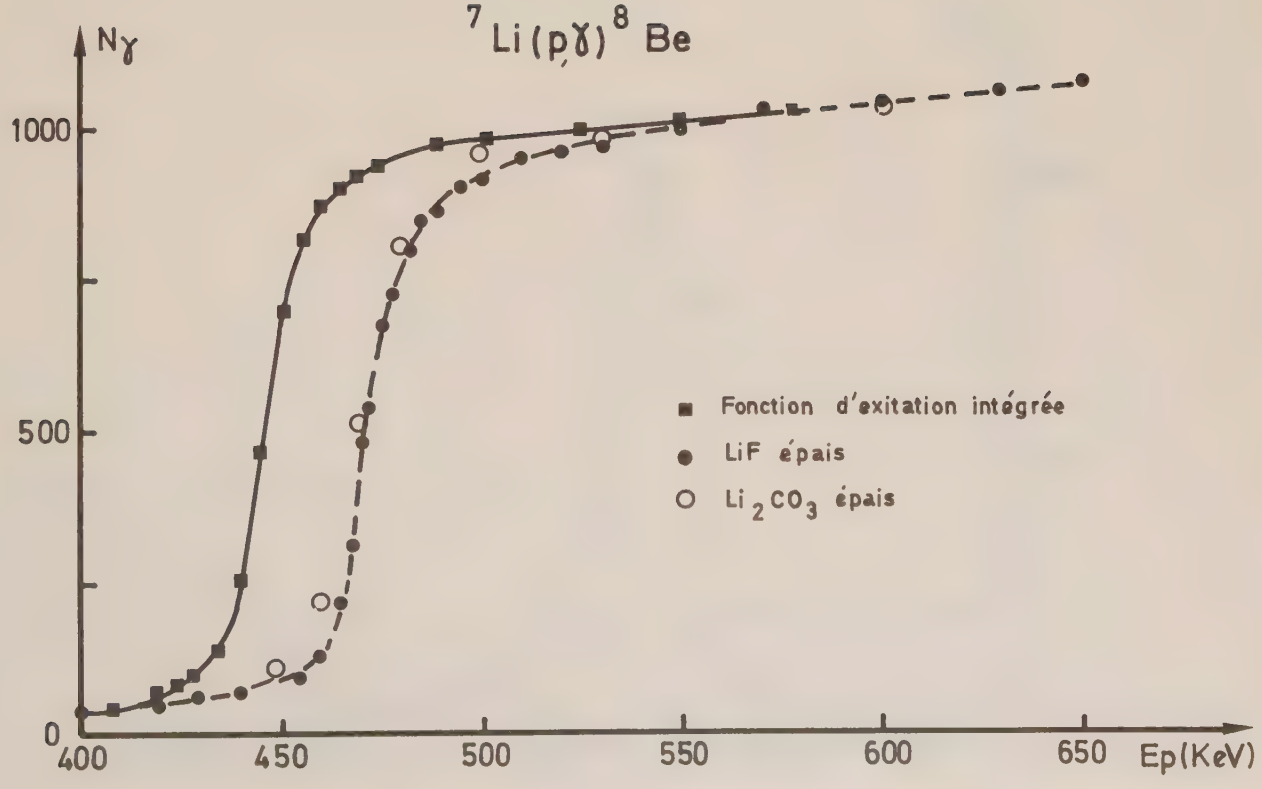
- Fig. 23 -


Nγ
1000
500
0
7Li(p,γ)8Be
350
400
450
500
550
Ep (KeV)

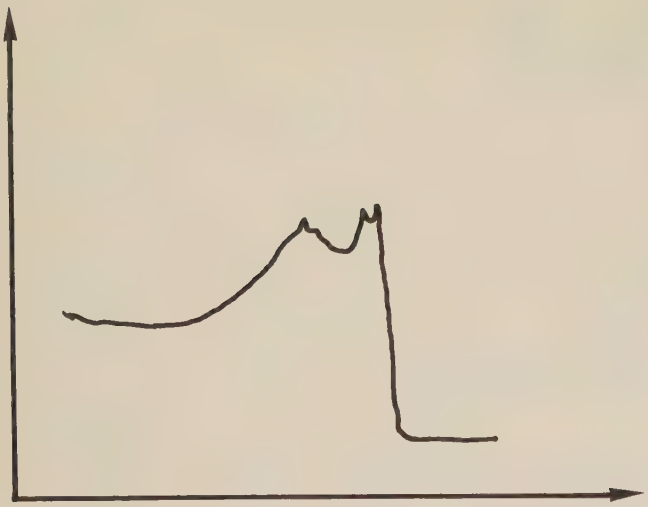
- Fig. 24 -


$^{7}Li(p,\gamma)^{8}Be$
$N_\gamma$
1000
500
500
1000
1500
Ep (KeV)

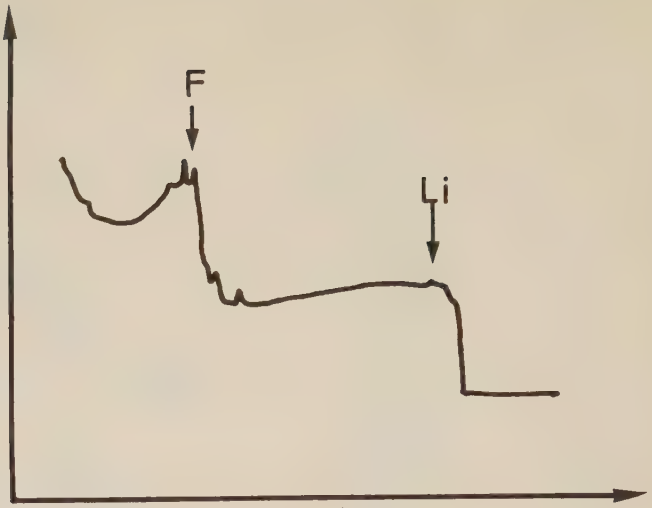
- Fig. 25 -


$^{7}Li(p,\gamma)^{8}Be$
$N_\gamma$
1000
500
0
400
450
500
550
600
650
Ep(KeV)
Fonction d'exitation intégrée
LiF épais
$Li_2CO_3$ épais

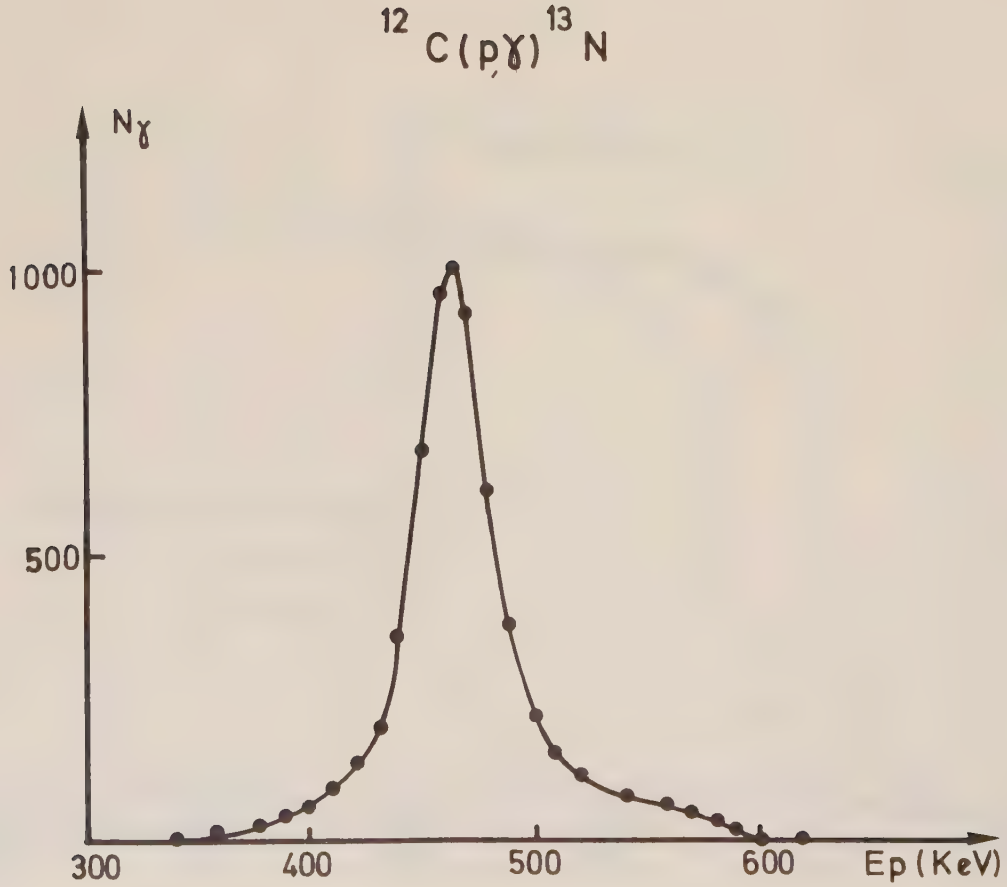
- Fig. 26 -



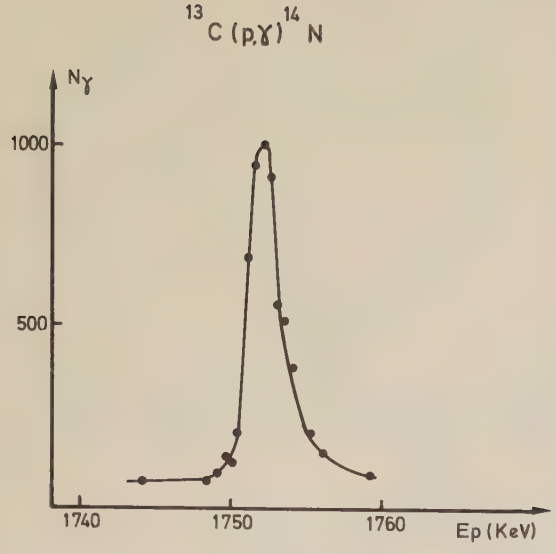
- Fig. 27 -



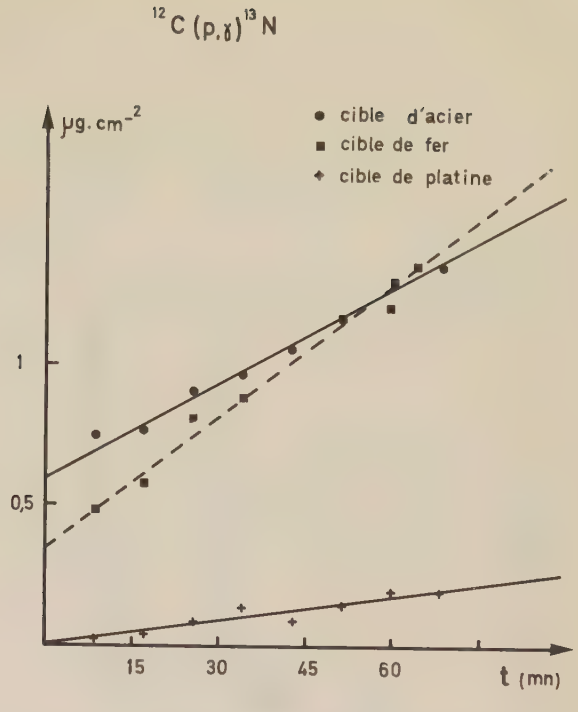

- Fig. 28 -



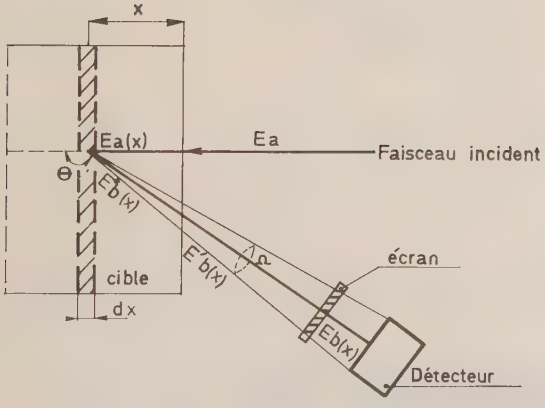

- Fig. 29 -



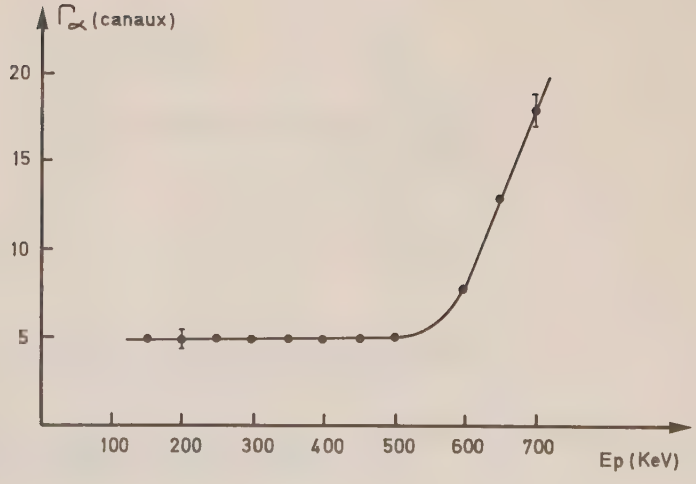

- Fig. 30 -



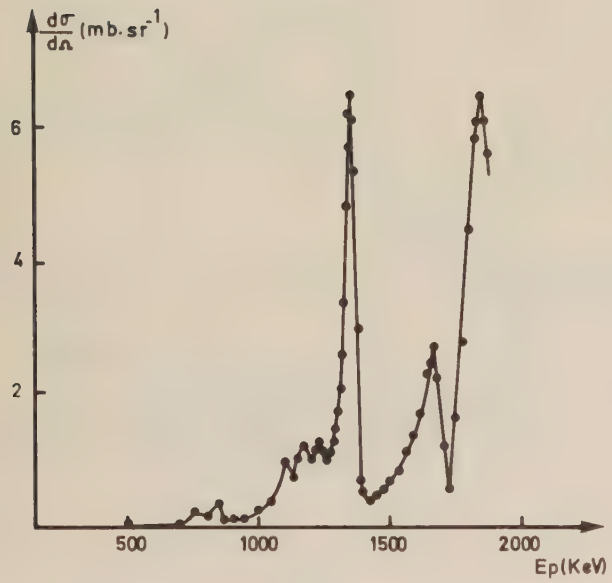

- Fig. 31 -



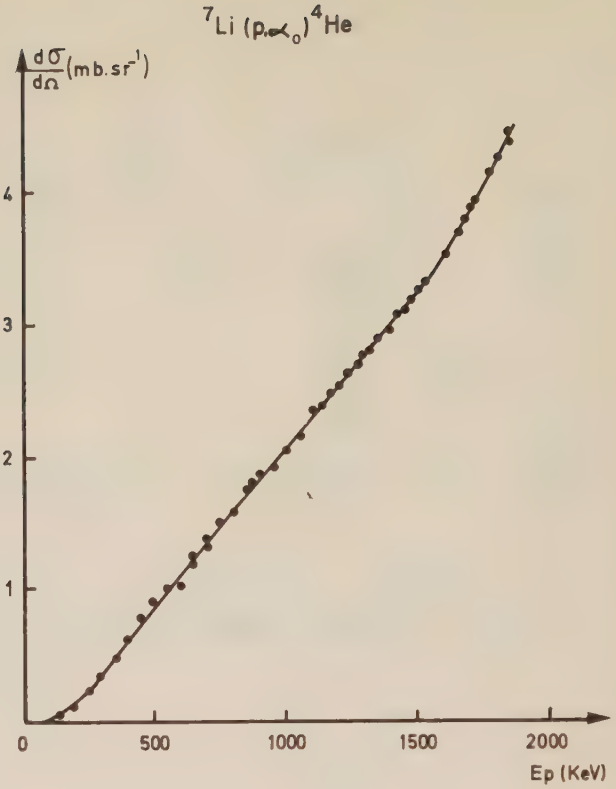

- Fig. 32 -



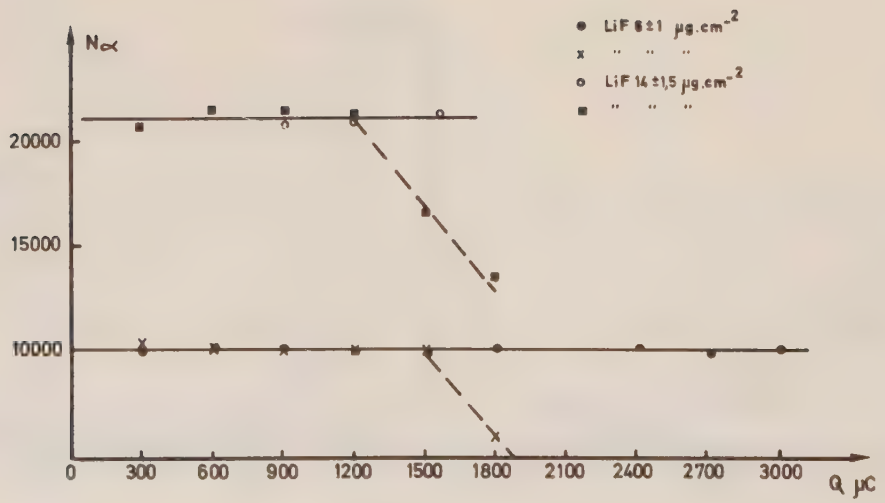

- Fig. 33 -



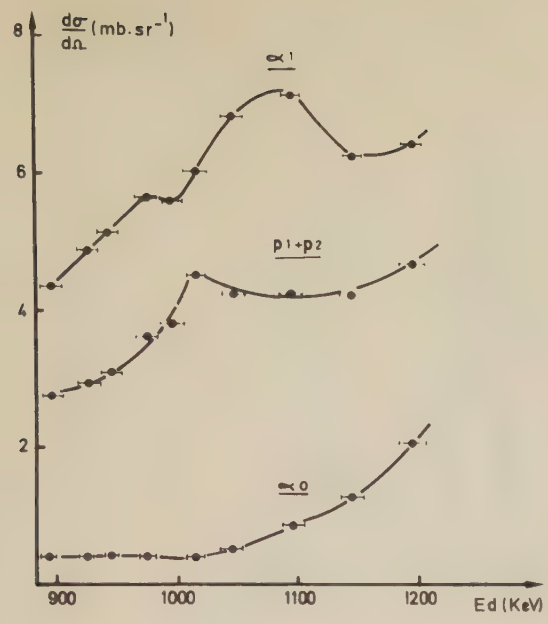

- Fig. 34 -



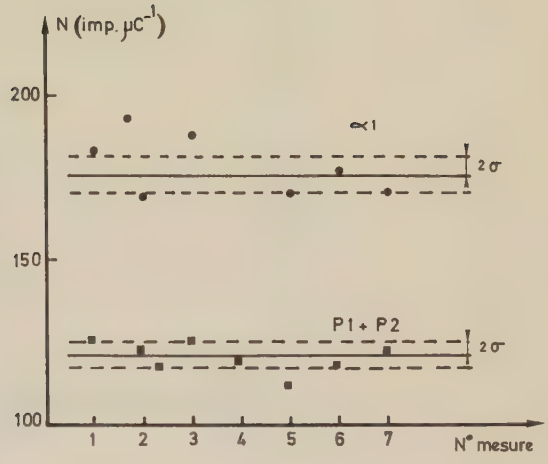

- Fig. 35 -



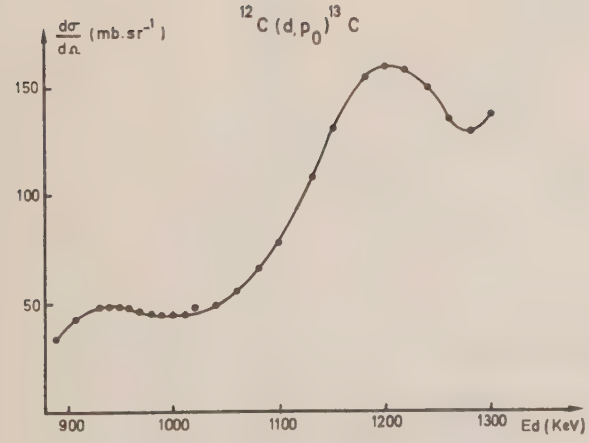

- Fig. 36 -



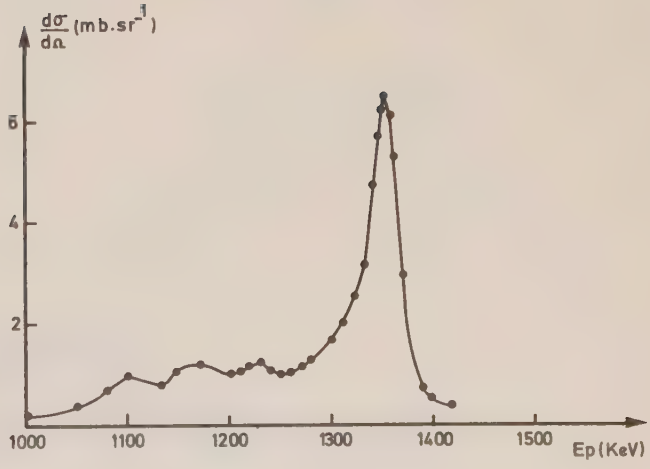

- Fig. 37 -



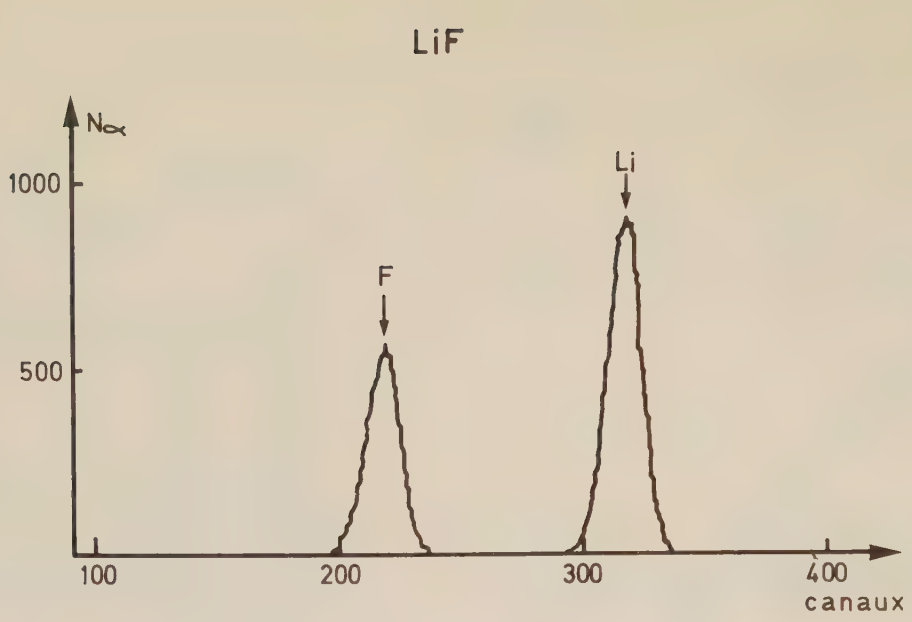

- Fig. 38 -



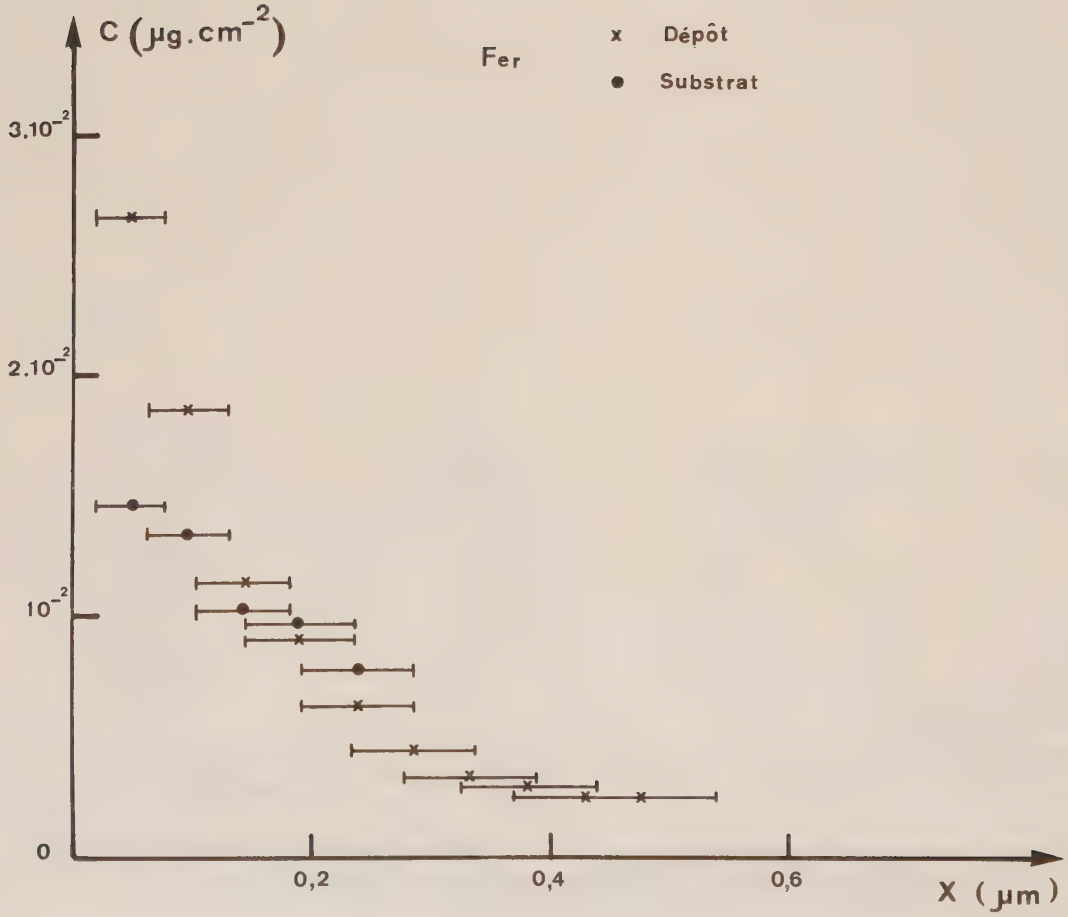

- Fig. 39 -




- Fig. 40 -

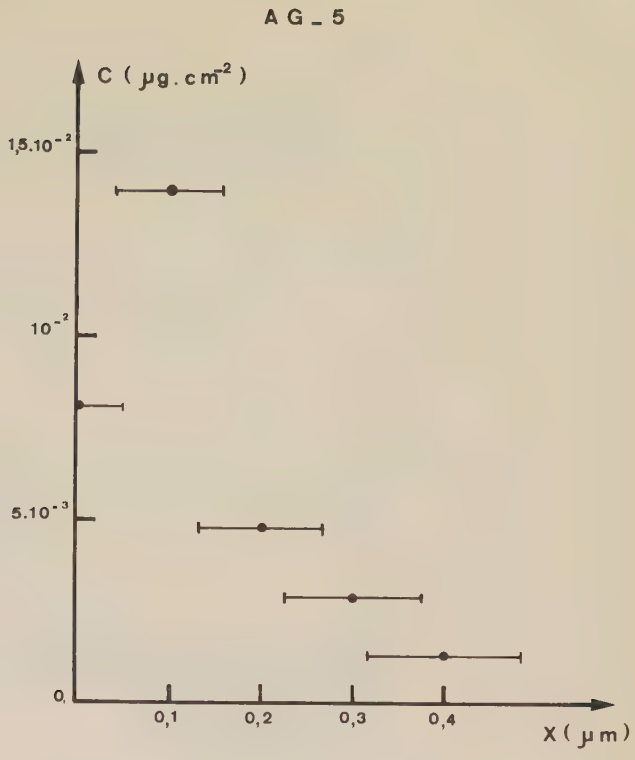

LiF
Nx
1000
500
F
Li
100
200
300
400
canaux

- Fig. 41 -

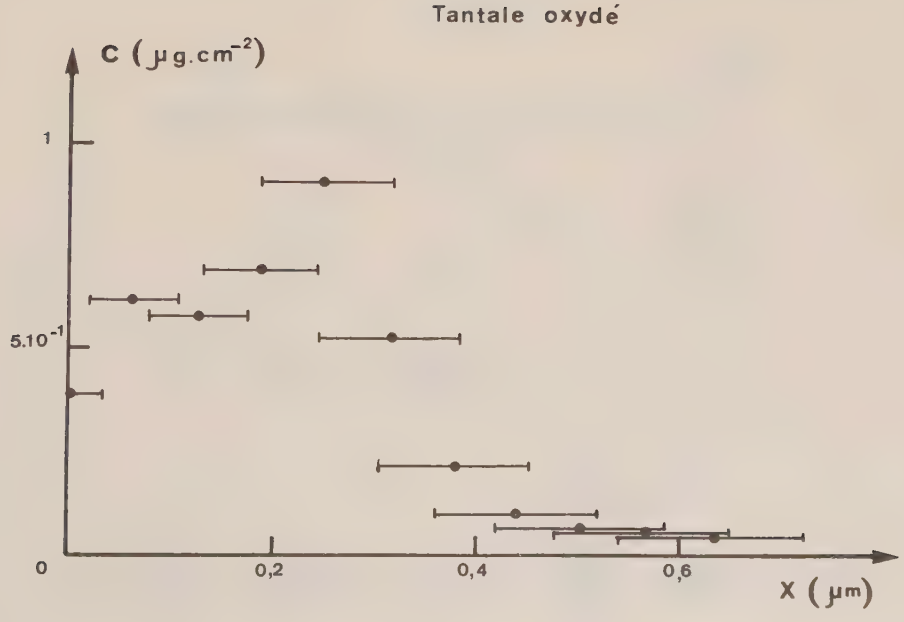

C (µg.cm⁻²)
Fer
x Dépôt
● Substrat
3.10⁻²
2.10⁻²
10⁻²
0
0,2
0,4
0,6
X (µm)

- Fig. 42 -

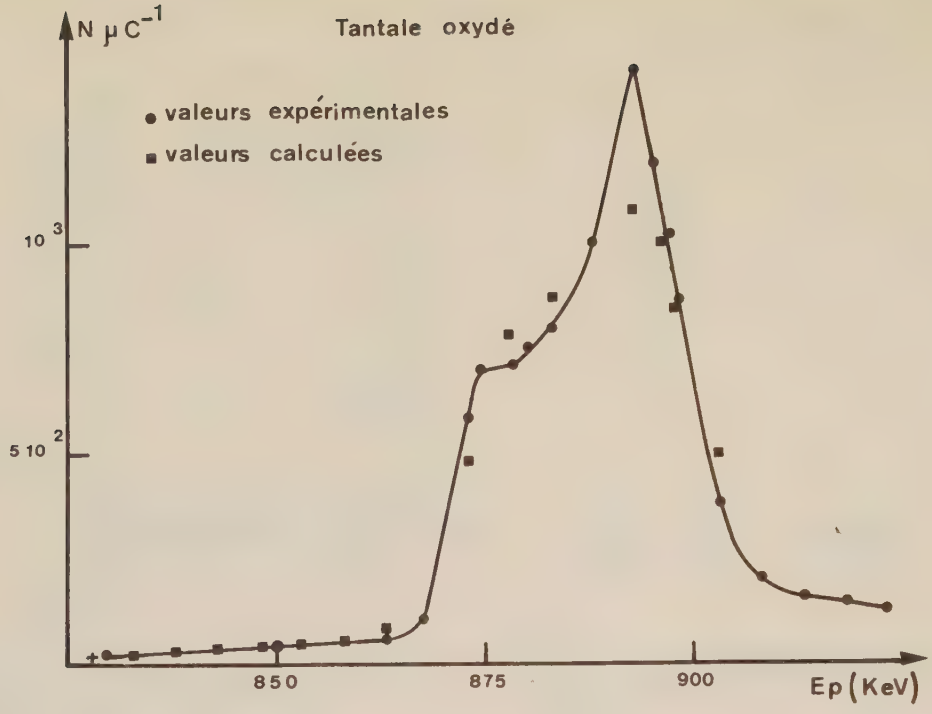
- Fig. 43 -



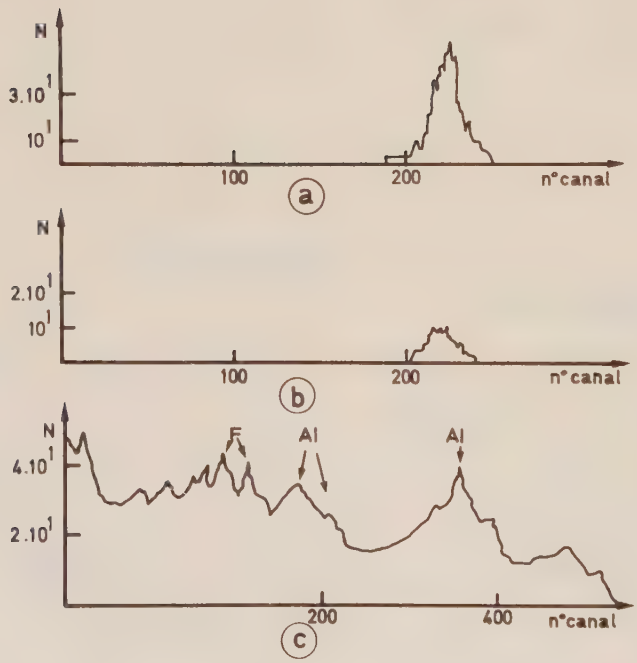

- Fig. 44 -




- Fig. 45 -




- Fig. 46 -

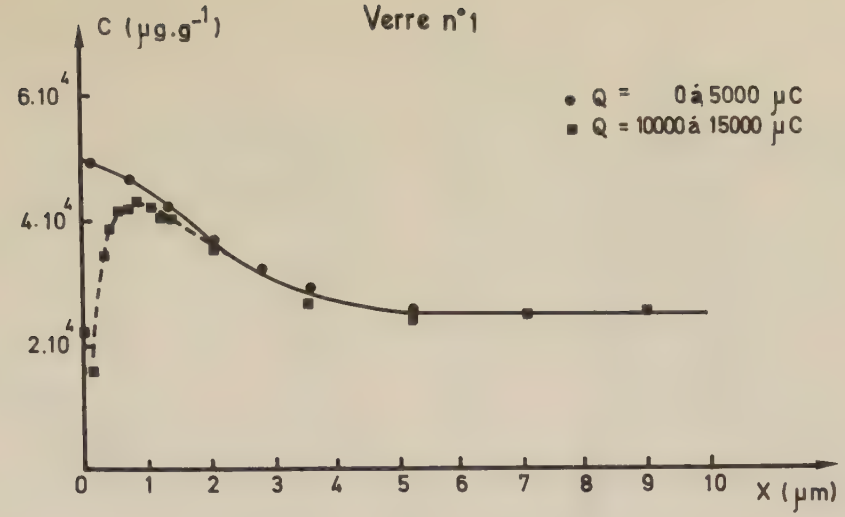



a — $^{19}F(p,\alpha_0)^{16}O$ 1355 KeV 3000 μC

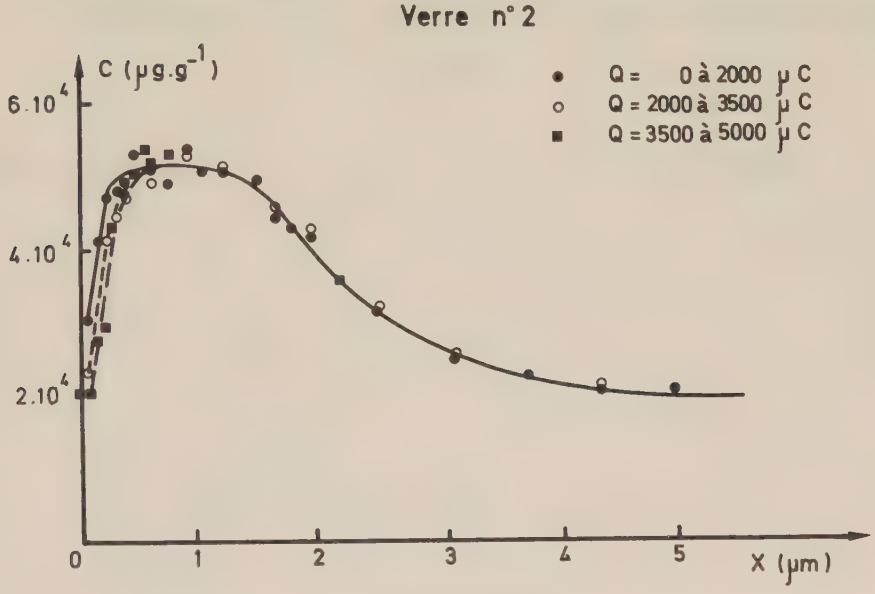
b — $^{19}F(p,\alpha_0)^{16}O$ 1280 KeV 3000 μC

c — $^{19}F(p,\alpha\gamma)^{16}O$ 873 KeV 750 μC

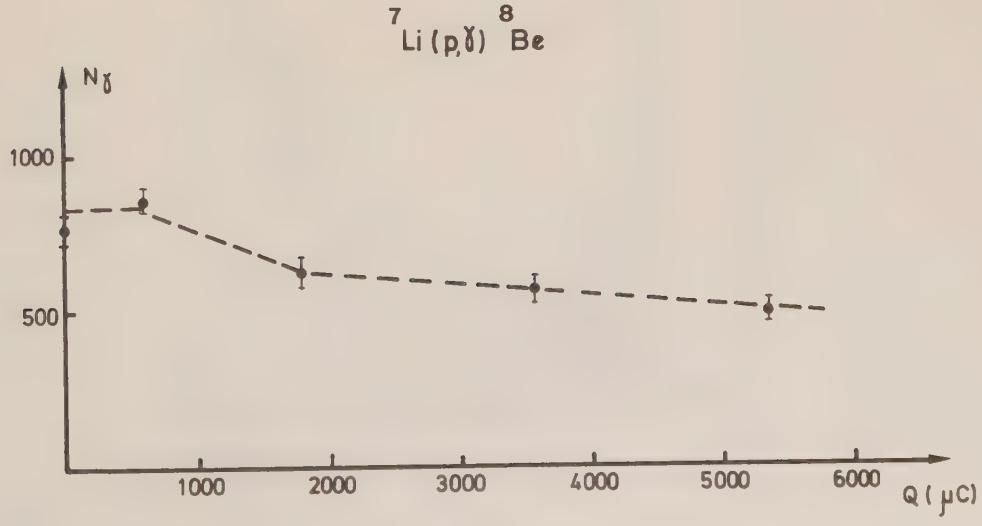
- Fig. 47 -



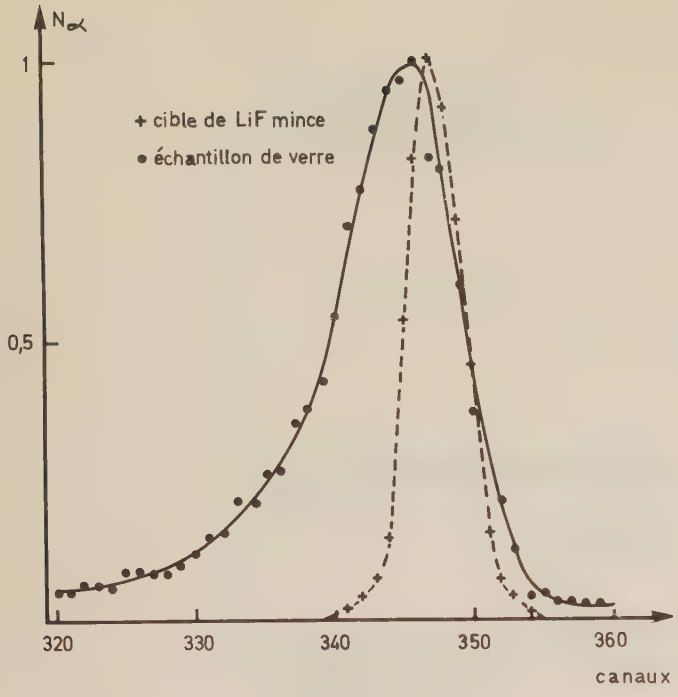

- Fig. 48 -



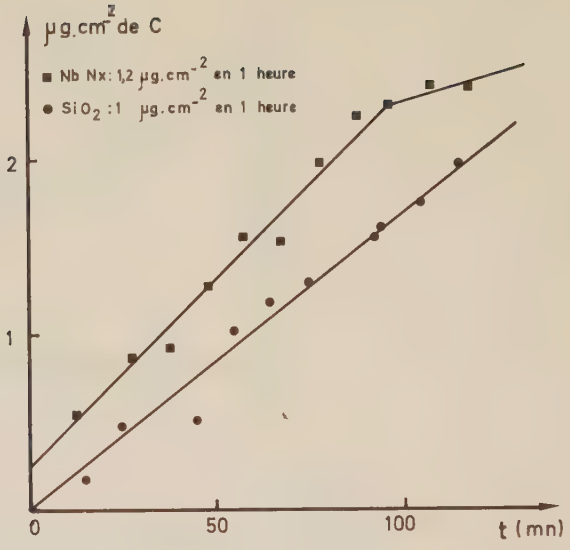

- Fig. 49 -



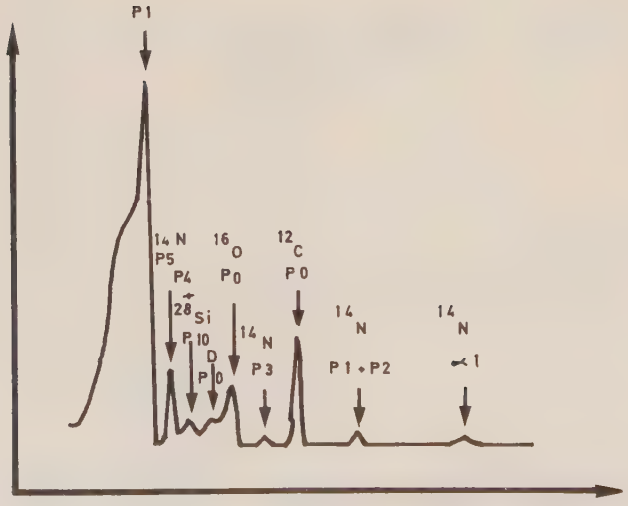

- Fig. 50 -



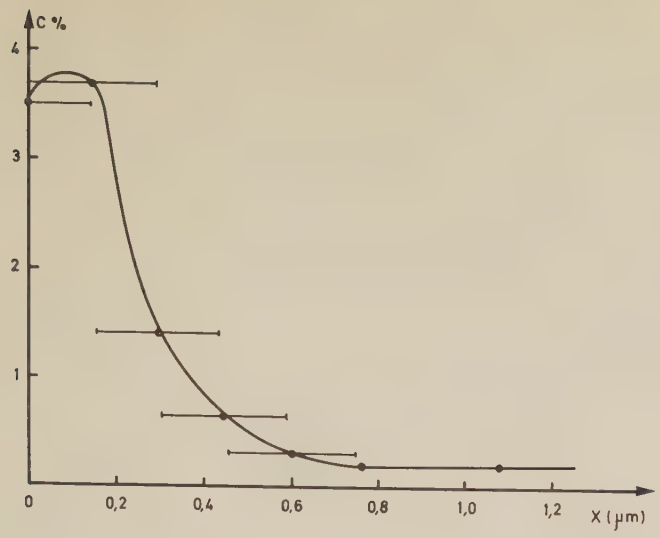

- Fig. 51 -



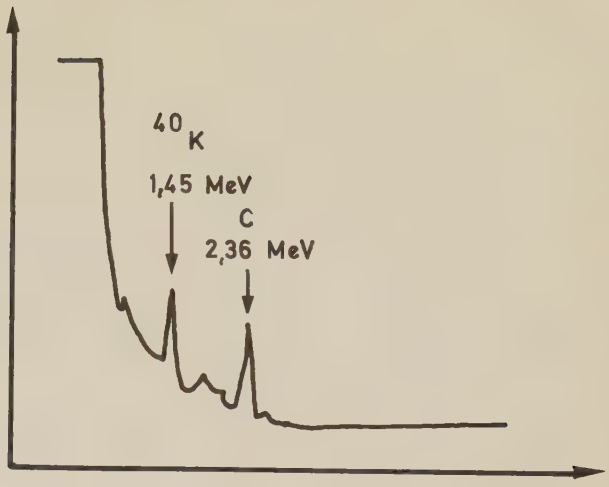

- Fig. 52 -



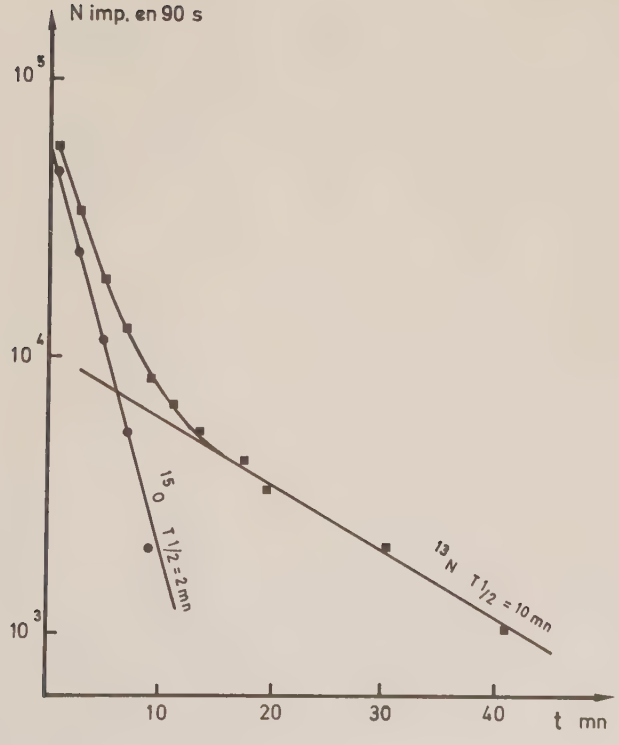

- Fig. 53 -




- Fig. 54 -




- Fig. 55 -




- Fig. 56 -

Vu et approuvé

ORSAY, le 22 juin 1973

Le Vice-Président du Centre d'Orsay